

Статистические распределения.

Любая макроскопическая система состоит из очень большого числа атомов или частиц. Положения (координаты) и скорости всех частиц в момент времени t дают наиболее полную информацию о всех частицах. Однако попытки представить описание свойств макротел на основании известных законов движения каждого отдельного атома или молекулы оказываются несостоятельными. Вся эта информация практически необозрима, поскольку её объем превосходит возможности любых технических средств, не говоря уже о проведении обработки. Так, например, в 1 см^3 газа при нормальных условиях находится $2.7 \cdot 10^{19}$ молекул, т.е., записывая информацию об их координатах и скоростях, надо запомнить $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{19}$ чисел. Если будем фиксировать 10^6 чисел в секунду, то время необходимое для “запоминания” всей совокупности данных составит $6 \cdot 2.7 \cdot 10^{13} \text{ с} \approx 5 \cdot 10^6$ лет. Но даже если бы удалось все это запомнить, то малейшая неточность в определении координат (например, погрешность $\sim 10^{-10}$), через секунду привела бы к неопределенности дальнейшего развития ситуации.

Поэтому подобное динамическое рассмотрение задачи невозможно и бесперспективно – такое описание интересующей нас системы неосуществимо с технической, непригодно с теоретической и бесполезно с практической точек зрения.

Исключительно важно, что сложность системы означает гораздо большее, чем невозможность интересоваться поведением каждой молекулы или частицы. Во многих случаях сложность приводит к появлению новых качеств, которые могут оказаться совершенно неожиданными. Совершенно не ясно, например, как из микроскопической информации о газе как системе одинаковых атомов должно следовать, что такой газ может быть внезапно сконденсирован в жидкость. Можно ли, опираясь на знание атомной структуры, ожидать, что несколько простых атомов, образующих молекулы определенного типа, дадут начало биологическим системам, способным к росту и самовоспроизведению?

На первый взгляд из вышесказанного можно заключить, что невообразимо возрастающая по мере увеличения числа частиц сложность и запутанность свойств механической системы не позволяют найти и следов какой-либо закономерности в поведении макроскопической системы. Однако это не так! Оказывается, что при большом числе частиц появляются новые своеобразные закономерности.

Для понимания поведения макроскопических систем, состоящих из огромного числа частиц, необходимо, прежде всего, сформулировать новые понятия, отвечающие такому качеству, как необычайная сложность системы. Эти понятия, основанные на фундаментальных законах микрофизики, должны указать параметры, наиболее удобные для описания макроскопических систем, установить закономерности, действующие в таких системах, и дать приемлемые методы для количественного определения и предсказания свойств таких систем.

Как было показано выше, с молекулярной точки зрения в макроскопической физике физические величины (давление, плотность, температура, средний квадрат смещения частицы при броуновском движении и др.), характеризующие состояние системы, имеют смысл средних значений, которые принимают при определенных условиях функции микросостояний системы. Говорят, что такие величины имеют *статистический характер* или являются *статистическими*. Такие величины подчиняются определенным закономерностям, которые характеризуют поведение системы как целого, но не отдельных её атомов или молекул. Эти закономерности, обусловленные «массовостью», т.е. колоссальным количеством частиц в макроскопических телах, называются *статистическими* или *вероятностными закономерностями*.

Почти все законы макроскопической физики – статистические. Необходимо отметить, что предсказания сделанные на основе статистических законов, носят характер прогнозов, которые, вообще говоря, могут и не оправдаться. Поэтому может показаться, что, опираясь на статистические законы, “мы играем с Богом в кости”. Но это не так. Колоссальность числа атомов и молекул в физических телах превращает статистические законы физики и основанные на них предсказания в практически абсолютно достоверные.

Чтобы проиллюстрировать сказанное, рассмотрим простой опыт, проведением которого, когда-либо забавлялся каждый из присутствующих, – подбрасывание монеты.

Движение монеты строго определяется законами механики, но на это движение и на начальные условия влияет множество случайных и неконтролируемых факторов, делающих результат бросания непредсказуемым. Другими словами, мы не можем достоверно наперед указать, что выпадет – орел или решка. В то же время, по мере увеличения количества опытов, числа выпадений орла и решки становятся примерно одинаковыми. И чем больше подбрасываний будет произведено, тем надежнее мы приближаемся к равенству. Именно в этом и проявляется закономерность, которую мы называем статистической.

Замечательно, что к успеху в понимании свойств таких систем приводят достаточно простые концепции. Основная причина такого успеха состоит в том, что наличие очень большого числа частиц дает возможность эффективно использовать статистические методы.

Т.о., мы переходим к изучению раздела физики, называемого статистической физикой. Заметим в заключение параграфа, что общий характер статистических закономерностей чаще всего не существенно зависит от классического или квантового описания движения отдельной молекулы.

Элементы теории вероятностей.

Для математического описания различных явлений, например, теплового движения атомов или молекул, в статистической физике используют представления теории вероятностей. Теория вероятностей, в свою очередь, оперирует понятием случайного события.

Случайные события.

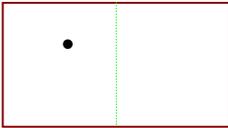
Случайным называется такое *событие*, которое при осуществлении заданных условий (т.е. при данном испытании) *может* как *произойти*, так и *не произойти* и для которого имеется определенная вероятность его наступления.

Для понимания смысла термина «случайное событие» совершенно не обязательно обращаться к гигантским совокупностям молекул или атомов. Случайные события – обычное явление в жизни.

Именно с такими событиями мы встречаемся, когда бросаем монету, кубик (кости), или, что гораздо менее приятно, когда на голову падает кирпич и т.д. Случайными событиями являются также результаты измерений координат и скоростей отдельных частиц.

Как уже отмечалось, непредсказуемым результат делает множество случайных и неконтролируемых факторов, которые могут повлиять на поведение интересующего нас объекта, хотя само движение этого объекта строго подчиняется законам механики.

Чтобы ввести понятие вероятности наступления какого-либо события, рассмотрим сосуд, в котором находится всего одна молекула, мысленно разделив объем сосуда на две части, и зададимся вопросом – где находится молекула? Проведя большое число N наблюдений, получаем, что из них N_l раз частица оказывается в левой половине сосуда.



Тогда вероятность нахождения частицы в левой половине сосуда можно определить как отношение “положительного” результата к полному числу испытаний при достаточно большом их числе.

Наличие у случайного события определенной вероятности p его наступления проявляется в том, что при большом числе испытаний частота его наступления оказывается близкой к p . Это *частотное определение вероятности*:

$$P(\text{левая}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_l}{N} \quad (1.1)$$

Такое определение вероятности как предельного значения относительной частоты принадлежит немецкому математику Р. Мизесу.

Вероятность случайного события может быть определена как количественная мера ожидаемой возможности его появления.

Опыт или совокупность условий, в результате которых появляется то или иное событие, называется *испытанием*.

Если при данных условиях некоторое событие обязательно произойдет, то оно называется *достоверным*. Если какое-либо событие произойти не может, то его называют *невозможным*.

Рассмотрим для примера бросание кубика. Вероятность выпадения какого-либо числа i от 1 до 6:

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}.$$

В силу равновероятности выпадения любой грани, что определяется симметрией правильного куба, сделанного из однородного материала, имеем

$$P(1) = P(2) = \dots = P(6) = \frac{1}{6}.$$

Сумма вероятностей всех таких событий, т.е. выпадения какого-либо числа, равна единице. Т.о., мы приходим к понятию нормировки вероятности. Говорят, что вероятность нормирована на единицу, если

$$\sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1. \quad (1.2)$$

Иначе можно сказать, что выпадение при бросании кубика какого-либо числа от 1 до 6 включительно, есть достоверное событие.

В то же время ни при каком количестве испытаний на таком кубике не может выпасть число 7. Это невозможное событие.

Достоверное и невозможное события можно рассматривать как предельные варианты случайных событий. Вероятность достоверного события равна единице, а невозможного – нулю.

Для молекулы, находящейся в сосуде объемом V , можно рассмотреть вероятность того, что эта частица попадет в выделенный малый объем ΔV , принадлежащий тому же сосуду. Для этого в течение длительного времени τ через равные временные промежутки Δt определяем положение молекулы. Число проведенных

наблюдений составит $N = \frac{\tau}{\Delta t}$. Пусть за всё время наблюдения τ частица проводит внутри малого объема

ΔV время t_i , тогда число “положительных” результатов будет равно $N_i = \frac{t_i}{\Delta t}$.

Вероятность того, что частица будет обнаружена в объеме ΔV , определяется как

$$P = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_i}{\tau} \quad (1.3)$$

Если время наблюдения достаточно велико, то время пребывания частицы в выделенном элементе объема $t_i \sim \Delta V$, тогда вероятность наступления интересующего нас события

$$P = \frac{\Delta V}{V}. \quad (1.4)$$

Теперь пусть положение частицы задается координатой x . Если эта величина принимает дискретный ряд значений x_i ($i=1,2,3,\dots$), то вероятность того, что молекула находится в состоянии с координатой x_i , также определяется выражением (4.3), где N_i – число измерений, в которых для координаты частицы получено значение x_i , а N – полное число измерений, t_i – время, которое частица проводит в состоянии x_i .

Непрерывное распределение вероятности.

Если допустить теперь непрерывное изменение координаты, то бессмысленно говорить о вероятности нахождения частицы точно в точке с координатой x . Действительно, непрерывная случайная величина x имеет бесчисленное множество возможных значений (так называемое «несчетное множество»), сплошь заполняющих некоторый промежуток. Поэтому составить таблицу, в которой были бы перечислены все возможные значения такой случайной величины, невозможно. Кроме того, каждое отдельное значение непрерывной случайной величины обычно не обладает никакой отличной от нуля вероятностью, т.к. она имеет размерность нуль и в ней частица находится бесконечно малое время.

Правильно в этом случае определять вероятность того, что частица находится в интервале значений координаты от x до $x + dx$. Различные области возможных значений случайной величины могут не быть одинаково вероятными, поэтому для непрерывно изменяющейся величины существует «распределение вероятностей». Время t_x , которое частица проводит в интервале $(x \div x + dx)$ пропорционально dx , и тогда вероятность попадания частицы в этот интервал может быть записана как

$$dP_x = \rho(x)dx. \quad (1.5)$$

Здесь $\rho(x)$ – коэффициент пропорциональности, дающий вероятность нахождения частицы в интервале единичной длины. Коэффициент $\rho(x)$ называют *плотностью вероятности*.

Обратимся снова к частице, заключенной в объеме V , и определим вероятность её попадания в объем ΔV , являющийся частью объема V . По-прежнему

$$P(\Delta V) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N}{N}. \quad (1.6)$$

Определим плотность вероятности как

$$\rho(x, y, z) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta V \rightarrow 0}} \left[\frac{1}{\Delta V} \frac{\Delta N}{N} \right] = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P(\Delta V)}{\Delta V} = \frac{dP}{dV}. \quad (1.7)$$

Или

$$dP = \rho(x, y, z)dV.$$

Подход к нахождению вероятности обнаружения частицы посредством задания плотности вероятности является более универсальным, поскольку позволяет вычислить вероятность интересующего нас события и том случае, когда пространство, в котором заключена частицы неоднородно.

Если проведено N измерений, то число измерений dN , соответствующих попаданию частицы в бесконечно малый объем dV (под N в будущем будем понимать число частиц в рассматриваемом объеме), определяется как

$$dN = NdP = N \cdot \rho(x, y, z)dV = N \cdot \rho(x, y, z)dx dy dz,$$

а в конечный объем ΔV :

$$N(\Delta V) = N \int_{V_1} \rho(x, y, z) dx dy dz$$

и вероятность обнаружить частицу в объеме ΔV :

$$P(\Delta V) = \frac{N(\Delta V)}{N} = \int_{\Delta V} \rho(x, y, z) dx dy dz. \quad (1.8)$$

Условие нормировки для непрерывно изменяющихся величин имеет вид:

$$\int_V dP = \int_V \rho(x, y, z) dx dy dz = 1. \quad (1.9)$$

В заключение параграфа сделаем следующие важные замечания.

Конечно же, применение теории вероятностей было бы весьма затруднительно, если для определения вероятностей наступления событий требовалось бы на самом деле проводить серию соответствующих испытаний для определения предельных частот. В действительности вероятности определяются обычно не эмпирически, а либо на основании соображений симметрии (как в случае с игральной костью), либо вводятся *a priori* на основании какой-либо гипотезы, справедливость которой обосновывается всеми полученными теорией следствиями.

Одной из основных задач теории вероятностей является определение вероятности сложных событий по известным вероятностям простых событий. Наиболее просто такая задача решается, если возможность наступления какого-либо события, никак не связана с появлением любого другого из возможных событий. Такие события называются *статистически независимыми*.

Простейшим примером таких событий опять-таки является выпадения какого-либо числа очков при последовательном бросании игральной кости (или при одновременном бросании нескольких костей).

2.2. Основные теоремы.

а). Теорема сложения вероятностей.

Пусть имеем дискретный набор случайных величин, характеризующих состояние системы. Назовем одно из возможных состояний системы α , а другое – β . Если система не может одновременно находиться в состоянии α и в состоянии β , то мы имеем дело с взаимоисключающими событиями: α или β .

Пусть времена их нахождения в этих состояниях равны t_α и t_β , соответственно. Тогда вероятность системе попасть в состояния либо α , либо β есть:

$$P_{\alpha+\beta} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha + t_\beta}{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\alpha}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_\beta}{\tau} = P_\alpha + P_\beta. \quad (1.10)$$

Это теорема сложения вероятностей для двух взаимоисключающих событий.

Примеры: бросаем кубик - ожидаем «5» или «6», молекула внутри объема $\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2$.

Исходя из этого, формируется условие нормировки вероятностей:

$$P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum_i P_i = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_1}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_2}{\tau} + \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{t_3}{\tau} + \dots = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (t_1 + t_2 + t_3 + \dots) = 1, \quad (1.11)$$

т.к. сумма по всем возможным состояниям, или по всем временам $\sum_i t_i = \tau$, дает единицу.

Для непрерывного распределения переменной x :

$$\int dP = \int \rho(x) dx = 1. \quad (1.12)$$

б). Теорема умножения вероятностей.

Рассмотрим две независимые физические системы 1, состояние которой характеризуются совокупностью величин $L = L_1, L_2, \dots, L_\alpha, \dots$ и 2, состояние которой характеризуются совокупностью величин

$M = M_1, M_2, \dots, M_\beta, \dots$, соответственно.

Системы называются *статистически независимыми*, если вероятность P_α нахождения системы 1 в состоянии α со значением L_α никак не зависит от вероятности нахождения системы 2 в состоянии β со значением M_β .

Найдем вероятность того, что первая система находится в состоянии α , а вторая - в состоянии β .

$$P_{\alpha\beta} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{\alpha\beta}}{N} \quad (1.13)$$

где $N_{\alpha\beta}$ - число измерений, в которых параметры систем L и M одновременно принимают значения L_α и M_β , соответственно. Число измерений, когда система 1 находится в состоянии, характеризуемом значением L_α : $N_\alpha = P_\alpha \cdot N$. Однако лишь в некоторой доле этих измерений параметр M системы 2 принимает значение M_β . Нетрудно видеть, что: $N_{\alpha\beta} = P_\beta \cdot N_\alpha$. Тогда получаем теорему умножения вероятностей для статистически независимых систем:

$$P_{\alpha\beta} = P_\alpha \cdot P_\beta \quad (1.14)$$

Примеры:

1) бросаем два кубика (либо один кубик бросаем два раза), интересуемся вероятностью выпадения у одного “6”, а у второго - “5”, тогда имеем: $P_{6,5} = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$.

Если нам безразлично, на каком конкретно кубике выпадает одно из этих чисел, то вероятность такого события: $P_{6,5} = \frac{2}{36}$.

2) Одновременное попадание двух молекул в объем ΔV : $P_{2 \rightarrow \Delta V} = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2$.

2.3. Среднее значение случайной величины.

Как уже неоднократно подчеркивалось, особый интерес для описания макроскопических систем, образованных очень большим числом частиц, зачастую представляет не полный набор возможных значений интересующей нас величины и их вероятности, а её *среднее значение*.

Определим среднее значение случайной величины или, в пределе, *математическое ожидание*.

Пусть некоторая физическая величина L принимает дискретный ряд значений L_1, L_2, L_3, \dots с соответствующими вероятностями P_1, P_2, P_3, \dots их появления.

Среднее значение $\langle L \rangle$ физической величины L определяется (подобно нахождению центра масс) как

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 L_1 + N_2 L_2 + \dots}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_\alpha N_\alpha L_\alpha}{N} = \sum_\alpha P_\alpha L_\alpha, \\ \langle L \rangle &= \sum_\alpha P_\alpha L_\alpha. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Среднее значение произвольной функции $f(L)$ равно

$$\langle f(L) \rangle = \sum_\alpha P_\alpha f(L_\alpha). \quad (1.16)$$

Для непрерывно изменяющихся величин (например, координаты x) имеем

$$\langle x \rangle = \int x dP_x = \int x \rho(x) dx, \quad (1.17)$$

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x) \rho(x) dx, \quad (1.17a)$$

где интегрирование проводится по всем возможным значениям x .

Рассмотрим некоторые свойства средних значений.

1. Пусть $f(L)$ и $\varphi(L)$ - две различные функции случайной величины L . Тогда среднее значение суммы равно этим функций равно

$$\langle f(L) + \varphi(L) \rangle = \sum_\alpha P_\alpha (f(L) + \varphi(L)) = \sum_\alpha P_\alpha f(L_\alpha) + \sum_\alpha P_\alpha \varphi(L_\alpha) = \langle f(L) \rangle + \langle \varphi(L) \rangle. \quad (1.18)$$

2. Если $f(L) = c\varphi(L)$, где c - постоянный множитель, то

$$\langle f(L) \rangle = \langle c\varphi(L) \rangle = c \langle \varphi(L) \rangle = c \sum_\alpha \varphi(L) P_\alpha = c \langle \varphi(L) \rangle. \quad (1.19)$$

3. Если $f(L)$ и $\varphi(M)$ - функции аргументов L и M , соответственно, то

$$\langle f(L)\varphi(M) \rangle = \sum_\alpha \sum_\beta P_{\alpha\beta} f(L_\alpha) \varphi(M_\beta). \quad (1.20)$$

В том случае, когда переменные L и M описывают две статистически независимые системы, $P_{\alpha\beta} = P_\alpha P_\beta$

и тогда

$$\langle f(L)\varphi(M) \rangle = \sum_{\alpha} P_{\alpha} f(L_{\alpha}) \sum_{\beta} P_{\beta} \varphi(M_{\beta}) = \langle f(L) \rangle \langle \varphi(M) \rangle.$$

3.4. Флуктуации.

При статистическом описании задачи возникает естественный вопрос, с какой точностью значение $\langle f(L) \rangle \equiv \langle f \rangle$ характеризует наблюдаемые на опыте значения $f(L) \equiv f$? Совершенно очевидно, что величина f может отклоняться от своего среднего значения и, в отдельных случаях, весьма значительно. Как уже отмечалось, мы рассматриваем поведение макроскопических систем, и рассматриваемые отклонения будут определяться коллективным поведением огромного числа частиц. Поэтому нас интересует *мера отклонения среднего отклонения* функции f от своего среднего значения $\langle f \rangle$.

Среднее значение отклонения f от своего среднего $\langle f \rangle$ равно

$$\langle \Delta f \rangle = \langle (f - \langle f \rangle) \rangle = \langle f \rangle - \langle f \rangle = 0,$$

и поэтому не может являться мерой среднего отклонения f от своего среднего значения $\langle f \rangle$. Равенство нулю $\langle \Delta f \rangle$ связано с тем, что отклонения f от своего среднего значения в одну и другую стороны при случайных отклонениях встречаются одинаково часто.

За меру среднего отклонения величины f от $\langle f \rangle$ выбирают обычно величину

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle (f^2 - 2f\langle f \rangle + \langle f \rangle^2) \rangle = \langle f^2 \rangle - 2\langle f \rangle^2 + \langle f \rangle^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2,$$

называемую *квадратичной флуктуацией* величины f .

Наряду с квадратичной флуктуацией для описания возможных отклонений параметров макроскопической системы от своих средних значений часто используют величину

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle},$$

называемую *дисперсией*, а также *относительную квадратичную флуктуацию*, определяемую как

$$\delta_f = \frac{\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}}{\langle f \rangle}.$$

Флуктуация – отклонение случайной величины от своего среднего значения. Она характеризует, как часто состояние системы отклоняется от своего среднего значения.

1.3. Распределение молекул газа в сосуде.

3.1. Распределение молекул между двумя половинками сосуда.

Применим теперь элементы теории вероятности для описания одноатомного идеального газа, заключенного в сосуд объемом V . Рассмотрим сначала распределение молекул между двумя половинками сосуда.

Введем следующую терминологию:

Макросостояние - состояние, определяемое только известным количеством частиц в каждой из половин сосуда (без уточнения их номеров и, полагая частицы неразличимыми);

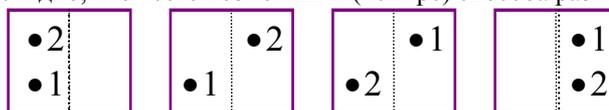
Микросостояние - состояние, определяемое нахождением конкретных (по номерам) частиц в каждой из половин сосуда (известно, частицы с какими номерами находятся в левой и правой половинах сосуда).

Статистический вес (статвес) - это число равновероятных микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние.

1). Если имеется всего одна молекула, то вероятность найти ее в любой половине сосуда равна

$$P_{1/2} = \frac{1}{2} \quad (4.1).$$

2). Возьмем две молекулы, пронумеруем их и будем размещать их всеми возможными способами двум по половинкам сосуда. Очевидно, что всего возможны 4 (четыре) способа размещения:



Вероятность каждой из молекул оказаться в какой-либо половине сосуда равна $\frac{1}{2}$. Поскольку положения молекул никак не зависят друг от друга, т.е. это независимые события, то, вероятность определенного размещения двух молекул сразу равна $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$.

3). Пусть мы теперь имеем 4 молекулы. Пронумеруем эти частицы: 1, 2, 3, 4, считая, что это возможно сделать.

Итак, каждое “номерное” размещение частиц по половинкам сосуда - это микросостояние. Понятно, что вероятность каждого микросостояния одинакова и в случае 4-х частиц равна: $\left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$.

Построим таблицу:

N	Макросостояние (число частиц в половинках сосуда)		Микросостояние (частицы с разными номерами в половинках сосуда)		Статистический вес (число микросостояний, соответствующих определенному макросостоянию)	Вероятность макросостояния
	левая	правая	левая	правая		
1	0	4	-	1,2,3,4	1	1/16
2	1	3	1 2 3 4	2,3,4 1,3,4 1,2,4 1,2,3	4	4 · 1/16 = 1/4
3	2	2	1,2 1,3 1,4 2,3 2,4 3,4	3,4 2,4 2,3 1,4 1,3 1,2	6	6 · 1/16 = 3/8
4	3	1	1,2,3 1,2,4 1,3,4 2,3,4	4 3 2 1	4	1/4
5	4	0	1,2,3,4	-	1	1/16

Полная вероятность макросостояний равна, как и следует ожидать, единице:

$$\frac{1}{16} + \frac{1}{4} + \frac{3}{8} + \frac{1}{4} + \frac{1}{16} = 1.$$

Из данных таблицы видно, что наиболее вероятное макросостояние - это симметричное распределение молекул.

4). Рассмотрим, наконец, общий случай, когда в сосуде находится N молекул.

Будем искать вероятность реализации макросостояния, при котором находятся: слева - n частиц, справа - $(N - n)$ частиц. Выберем одно из микросостояний: слева - частицы с номерами $1, 2, 3, \dots, n - 1, n$; справа - с номерами $n + 1, n + 2, \dots, N - 1, N$. Переставляя частицы местами, учтем, что *макросостояние* не изменяется (число частиц остается постоянным в каждой половинке сосуда), а *микросостояние* изменяется, если переставляются частицы из левой половины в правую, и не изменяется, если перестановки происходят только внутри каждой половины.

Сосчитаем статвес в рассматриваемого макросостояния. Полное число возможных перестановок в системе, содержащей N частиц, равно $N!$. Чтобы получить число разных микросостояний в данном макросостоянии, исключим из них число перестановок внутри каждой половины, т.е., соответственно, $n!$ и $(N - n)!$ перестановок. Получаем, что статистический вес выбранного макросостояния равен числу сочетаний из N по n :

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N - n)!} \quad (3.2)$$

Очевидно, что вероятность каждого микросостояния равна

$$\frac{1}{2^N} \quad (3.3)$$

Тогда, вероятность рассматриваемого макросостояния (n молекул слева, а $N - n$ молекул справа) есть

$$P = C_N^n \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{1}{2^N}. \quad (3.4)$$

Из полученного выражения следует, что наиболее вероятным является макросостояние, соответствующее максимальному статистическому весу, который достигается при $n = \frac{N}{2}$.

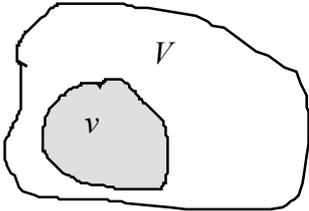
Пример: Пусть в сосуде находятся 24 молекулы. Вероятность того, что все молекулы соберутся в одной половине сосуда, легко вычисляется:

$$\text{статвес этого макросостояния } C_N^N = 1 \text{ и } P_{\text{все} \rightarrow 1/2} = 1 \cdot \frac{1}{2^{24}} = \frac{1}{16777216} \approx 10^{-8},$$

т.е. вероятность такого события крайне мала уже при 24 молекулах.

3.2. Распределение молекул в случае произвольных объемов.

Пусть в объеме V находится N молекул. Выделим в объеме V меньший объем v . Будем интересоваться макросостоянием, при котором в объеме v находится n частиц, а в остальной части объема $V - v$ содержится $N - n$ молекул. Вероятность того, что в объеме v находится одна молекула находится равна отношению $\frac{v}{V}$. Вероятность, что объем v содержит две частицы: $\left(\frac{v}{V}\right)^2$. Если объем v содержит n частиц, то вероятность такого события - $\left(\frac{v}{V}\right)^n$.



В то же время остальные $N - n$ молекул должны попасть в объем $V - v$, вероятность чего равна

$$\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$$

Т. о., вероятность реализации интересующего нас “микросостояния” (это условное микросостояние, т.к. клеточки пространства не одинаковы!):

$$P_{\text{микро}} = \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n} \quad (3.5)$$

Число способов такого распределения молекул газа в сосуде – это число соответствующих микросостояний, или статистический вес Ω тот же, как в случае деления сосуда на равные половинки:

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Итак, полная вероятность данного макросостояния записывается:

$$P_{n \in V_1} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n} \quad (3.6)$$

Итак, вероятность того, что в объеме $v < V$ будет обнаружено n частиц из N , определяется формулой (3.6).

Удобно ввести обозначения: $p = \frac{v}{V}$ и $q = 1 - \frac{v}{V}$, при этом $p + q = 1$.

Полученное распределение вероятностей называется **биномиальным распределением**:

$$P_{n \rightarrow v} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (3.7)$$

Биномиальное распределение (распределение Бернулли) – распределение вероятностей числа появлений некоторого события при повторных независимых испытаниях если вероятность появления этого события равна p , $0 \leq p \leq 1$.

Название распределения произошло от алгебраического биннома Ньютона:

$$(p+q)^N = C_N^0 p^0 q^N + C_N^1 p^1 q^{N-1} + C_N^2 p^2 q^{N-2} + \dots + C_N^n p^n q^{N-n} + \dots + C_N^N p^N q^0. \quad (3.8)$$

3.3. Свойства биномиального распределения.

1). Нормировка

Поскольку $p + q = 1$, то

$$P = \sum_{n=0}^N P_{n \rightarrow v} = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot p^n q^{N-n} = (p + q)^N = 1, \quad (3.9)$$

т.е. полная вероятность – вероятность обнаружения в малом объеме v какого-либо числа частиц (от нуля до N включительно) – нормирована на единицу.

2). Максимум вероятности.

Сразу же возникает резонный вопрос – какое из всех возможных состояний системы (макросостояний) будет реализовываться с максимальной вероятностью? Ясно, что вероятность состояния с очень малыми n или $(N - n)$ при фиксированных v и V очень мала, т.к. при этом

$$\left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} \rightarrow 0 \text{ или } \left(\frac{v}{V}\right)^n \rightarrow 0.$$

Т.е. максимум вероятности должен находиться при некоторых промежуточных значениях n .

Вычисление максимума вероятности биномиального распределения.

Пусть нас интересуют достаточно большие N и n , такие что переход от вероятности P_n к вероятности P_{n+1} осуществляется непрерывным образом и $dn = 1$ – бесконечно малая величина. Чтобы найти максимум вероятности, вычислим разность вероятностей двух соседних состояний (при сделанных допущениях проведенная операция равносильна вычислению производной $\frac{dP}{dn}$) и приравняем ее нулю,:

$$\begin{aligned} dP = P_{n+1} - P_n &= \frac{N!}{(n+1)!(N-n-1)!} p^{n+1} q^{N-n-1} - \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = \\ &= \frac{N!}{n!(N-n-1)!} p^n q^{N-n-1} \left(\frac{p}{n+1} - \frac{q}{N-n} \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Из равенства нулю выражения в скобках имеем

$$\begin{aligned} Np - np &= qn + q, \\ n &= Np - q. \end{aligned}$$

Т.к. $N \gg 1$ и $n \gg 1$, получаем что

$$n = pN = \frac{v}{V} N. \quad (3.11)$$

Вспомним, что при $p = q = \frac{1}{2}$ ($v = \frac{V}{2}$, см. пункт 3.1), *максимальная вероятность* достигается тогда,

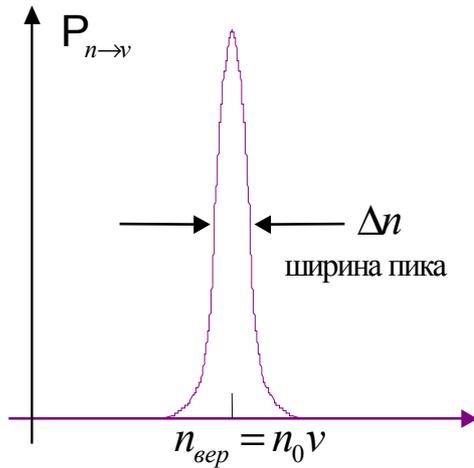
когда *максимален статвес* $\Omega = C_N^n$, т.е. при равномерном распределении ($N - n = n$, $n = \frac{N}{2}$) молекул газа по половинкам сосуда.

В общем случае, когда $v \neq \frac{V}{2}$, как показывает расчет, максимум вероятности достигается при

$$n = N \frac{v}{V} = pN.$$

Из полученного результата вытекает исключительно важное следствие. Поскольку $\frac{N}{V} = n_0$ – концентрация молекул в объеме, то *наиболее вероятным* является состояние системы, когда число молекул в объеме v равно $n = n_0 v$, т.е. когда осуществляется *равномерное заполнение* (или *распределение*) молекулами всего объема сосуда.

Схематически картина распределения вероятности при достаточно больших значениях числа частиц N и n выглядит как показано на рисунке (дискретные точки соединены сплошной линией): в виде острого в пика



окрестности $n_{вер}$ с очень маленькой шириной Δn . Условие нормировки может быть записано как

$$\Delta n \cdot (P_n)_{\max} \approx 1 \quad (3.12)$$

Если за газом наблюдать достаточно большое время, то окажется, что более вероятные распределения молекул возникают чаще, чем менее вероятные. Поэтому с течением времени газ именно и переходит в наиболее вероятные состояния, причем, достигнув наиболее вероятного состояния, газ в нем практически всегда и остается.

Такое состояние называется *стационарным* или *равновесным*.

Существенно, что равновесное состояние газа не зависит от предыстории (или начального состояния), т.е. от «пути», которым газ шел к равновесию. Независимость от предыстории и постоянство во времени свойств газа в

равновесии имеют своим следствием то, что равновесный газ можно описать небольшим числом макроскопических величин, характеризующих газ в целом (для идеального газа — P, V, T).

Определение: равновесным состоянием системы является ее наиболее вероятное состояние.

Итак, вероятность того, что число частиц в объеме V будет отклоняться даже незначительно от $n_{вер}$ ничтожна и быстро убывает с величиной этого отклонения. Но, тем не менее, число молекул в V не всегда строго равно $n_{вер}$, а колеблется около этой величины. Отклонения числа частиц в объеме V от наиболее вероятного значения — это *флуктуации*.

Приложение. Вычисление максимума вероятности биномиального распределения (традиционный способ).

Надо решить уравнение $\frac{dP_n}{dn} = 0$. Будем решать это уравнение для случая, когда v и $p = \frac{v}{V}$ малы, т.е.

$q \approx 1$, но при этом объем v не слишком мал, так чтобы p не было ничтожно мало. В этом случае максимум вероятности биномиального распределения достигается при достаточно больших n и можно воспользоваться

формулой Стирлинга для факториалов: $n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n$.

Примечание. Формула Стирлинга получается следующим образом.

Возьмем логарифм от $n!$:

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{n=1}^n \ln n \cdot \Delta n, \text{ где } \Delta n = 1.$$

При больших n можно считать $\Delta n \approx dn$. Тогда можно проинтегрировать полученное выражение

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln n \cdot dn = (n \ln n - n) \Big|_1^n = n \ln n - n + 1.$$

Теперь потенцируем и получаем формулу Стирлинга:

$$n! = \exp(n \ln n - n + 1) = e \left(\frac{n}{e}\right)^n \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

Используем полученное выражение:

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \frac{e^{(N/e)^N}}{e^2 (n/e)^n (N-n/e)^{N-n}} = \frac{1}{e} \left(\frac{N}{n}\right)^n \frac{(1-n/N)^n}{(1-n/N)^N} \approx \frac{1}{e} \left[\frac{Ne}{n} \left(1 - \frac{n}{N}\right)\right]^n \approx \frac{1}{e} \left(\frac{Ne}{n}\right)^n$$

Проводя преобразования, мы воспользовались тем, что N велико (причем $N \gg n$) и известным пределом

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

Тогда имеем

$$P_n = \frac{1}{e} \left(\frac{Ne}{n} \right)^n p^n q^{N-n} = \frac{q^N}{e} \left(\frac{Npe}{nq} \right)^n.$$

Возьмем производную и приравняем её нулю $\frac{dP_n}{dn} = 0$, при этом вспоминая, что

$$\frac{dx^x}{dx} = x^x \ln x + x \cdot x^{x-1}, \quad \frac{da^x}{dx} = a^x \ln a.$$

Получаем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dn} \left[\left(\frac{Npe}{q} \right)^n n^{-n} \right] &= n^{-n} \left(\frac{Npe}{q} \right)^n \ln \frac{Npe}{q} + \left(\frac{Npe}{q} \right)^n (n^{-n} \ln n - n \cdot n^{-n-1}) = 0 \\ \ln \frac{NeP}{nq} - 1 &= 0, \quad \frac{Nep}{nq} = e \end{aligned}$$

и тогда

$$n_{\text{ср}} = \frac{p}{q} N = \frac{v/V}{1 - v/V} N \approx \frac{v}{V} N = n_0 v.$$

Итак, развивая статистический (вероятностный) подход, мы нашли закон распределения частиц (молекул) по некоторому произвольно выбранному объему, предполагая, что в интересующем нас объеме находится газ не взаимодействующих частиц.

Среднее число частиц в произвольном объеме.

Вычислим теперь, используя распределение Бернулли, среднее число частиц в объеме v по правилу, определяемому выражением (2.16)

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n) = Np \sum_{n=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{(n-1)! [(N-1) - (n-1)]!} p^{n-1} (1-p)^{(N-1)-(n-1)}, \quad (3.13)$$

где $P_N(n) \equiv P_{n \rightarrow v}$.

Т.к. сумма, входящая в (3.13), согласно условию нормировки, равна единице, то

$$\langle n \rangle = Np = N \frac{v}{V}. \quad (3.14)$$

Заменяя в (3.6) $\frac{v}{V}$ на $\frac{\langle n \rangle}{N}$, можем записать

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \left(\frac{\langle n \rangle}{N} \right)^n \left(1 - \frac{\langle n \rangle}{N} \right)^{N-n}. \quad (3.15)$$

Сравнивая (3.11) и (3.14) сделаем ещё один важный вывод, вытекающий из статистического рассмотрения макроскопических систем. Из полученных выражений вытекает, что в состоянии равновесия наиболее вероятным числом молекул в некотором произвольно выбранном объеме v является их среднее значение, что соответствует равномерному заполнению сосуда.

1.4. Флуктуации числа молекул в объеме.

Рассмотрим флуктуации биномиального распределения.

4.1. Среднее значение.

Сосчитаем ещё раз среднее значение числа молекул $\langle n \rangle$ в объеме v :

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_n = \sum_{n=0}^N n \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (4.1)$$

Воспользовавшись красивым формальным приемом, запишем среднее через производную:

$$\langle n \rangle = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N. \quad (4.2)$$

После вычисления производной сделаем подстановку $p + q = 1$, тогда

$$\langle n \rangle = pN(p + q)^{N-1} = pN = \frac{\nu}{V} N. \quad (4.3)$$

Итак

$$\langle n \rangle = \frac{\nu}{V} N. \quad (4.4)$$

4.2. Относительная квадратичная флуктуация.

Чтобы сосчитать квадратичную флуктуацию (дисперсию), необходимо, помимо $\langle n \rangle$, знать и $\langle n^2 \rangle$. Для вычисления этой величины используем тот же формальный прием, что и в предыдущем пункте.

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^N n^2 P_n = \sum_{n=0}^N n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \left[p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \right] = \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \left(p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N \right) = p \frac{\partial}{\partial p} (Np(p + q)^{N-1}) = pN(N-1)p(p + q)^{N-2} + Np(p + q)^{N-1} = \\ &= N^2 p^2 + Np(1-p) = N^2 p^2 + Npq. \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались тем, что $p + q = 1$.

Итак,

$$\langle n^2 \rangle = N^2 p^2 + Npq = N^2 \left(\frac{\nu}{V} \right)^2 + N \frac{\nu}{V} \left(1 - \frac{\nu}{V} \right). \quad (4.5)$$

Считаем теперь относительную квадратичную флуктуацию.

Дисперсия равна

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle} = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{N^2 p^2 + Npq - N^2 p^2} = \sqrt{Npq}, \quad (4.6)$$

и тогда для относительной квадратичной флуктуации получаем:

$$\delta = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{pN} = \sqrt{\frac{q}{p}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.7)$$

Важно, что *относительная квадратичная флуктуация убывает с ростом числа частиц в системе:*

$$\delta = \frac{\sigma}{\langle n \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (4.8)$$

Физическое содержание полученного выражения очень важно. Исследуем его. Подставим в относительную квадратичную флуктуацию выражения для p и q .

$$\delta = \frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{V}{\nu} - 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.9)$$

1) Рассмотрим большой объем $\nu \rightarrow V$, тогда относительная флуктуация стремится к нулю, т.к. число частиц в объеме V фиксировано.

2) При уменьшении объема ν ($\nu \rightarrow 0$) относительная флуктуация возрастает, т.е. при $\nu \ll V$

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{\frac{\nu}{V} N}} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \quad (4.10)$$

уменьшаем область рассмотрения и относительная флуктуация возрастает.

3). Пусть $\nu = \frac{1}{2} V$, тогда $\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Примеры: а) Пусть $\langle n \rangle = 10$ частиц и $\nu = \frac{1}{2} V$, тогда относительная флуктуация

$$\frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{10}} \sim \frac{1}{3}$$

б) Рассмотрим газ, находящийся при нормальных условиях в объеме $v = 1 \text{ мм}^3 = 10^{-3} \text{ см}^3$. Средняя концентрация молекул в этом случае составляет $\langle n \rangle = 2.7 \cdot 10^{16}$ частиц/мм³.

При $v \ll V$ получаем очень малую величину относительной квадратичной флуктуации

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \approx 10^{-8}$$

Полученный результат можно обобщить следующим образом. Относительная флуктуация всякой аддитивной величины убывает обратно пропорционально квадратному корню из числа частиц макроскопического тела, т.е. в макроскопических системах *статистические флуктуации незначительны*. Поэтому при достаточно большом числе частиц сама аддитивная величина может считаться практически постоянной во времени и с большой точностью равной своему среднему значению. Или иначе, подавляющую часть времени система находится в состояниях, в которых отклонения аддитивных параметров системы от среднего *не превышают относительную флуктуацию*.

Поэтому поведение системы большого числа частиц можно надежно описывать с помощью средних величин, характеризующих систему.

Распределения Пуассона и Гаусса.

Рассмотрим важные для статистики предельные случаи.

Пусть $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ и $n \ll N$ но так, что $\langle n \rangle = v \frac{N}{V}$ остается постоянным.

Перепишем (3.15) в виде

$$P_N(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \left\{ \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \cdots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right) \right\} \left(1 - \frac{\langle n \rangle}{N}\right)^{N-n}. \quad (3.16)$$

В силу $n \ll N$ выражение, стоящее в фигурных скобках, мало отличается от единицы. Учитывая далее, что

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

получаем из (3.16) *формулу Пуассона*:

$$P(n) = \lim_{N \rightarrow \infty} P_N(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle}. \quad (3.17)$$

Заметим, что $P(n)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = e^{-\langle n \rangle} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle n \rangle^n}{n!} = 1, \quad (3.18)$$

так как сумма по n равна $e^{\langle n \rangle}$.

Рассмотрим формулу Пуассона в случае, когда $\langle n \rangle$, n и $|\Delta n| = |n - \langle n \rangle|$ - большие числа, но $\frac{|\Delta n|}{\langle n \rangle} \ll 1$.

Из (3.17) следует

$$\ln P(n) = n \ln \langle n \rangle - \langle n \rangle - \ln n!. \quad (3.19)$$

Преобразуя это выражение, воспользовавшись для $\ln n!$ полной формулой Стирлинга

$$\ln n! = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n),$$

и проведя дальнейшие преобразования, в результате получим *распределение Гаусса*:

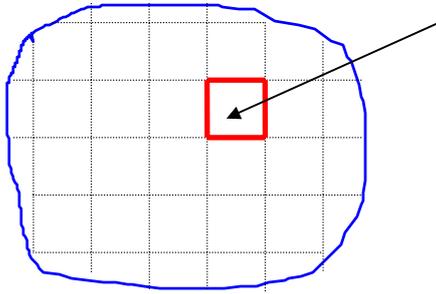
$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle n \rangle}} e^{-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\langle n \rangle}}. \quad (3.21)$$

(Комментарии: БКФ, т.V, 321-327).

Системы и подсистемы.

Систем, полностью удовлетворяющих термину “замкнутая”, т.е. не взаимодействующих ни с какими другими телами, вообще говоря, в природе не существует, за исключением, вероятно Вселенной.

Поэтому с практической точки зрения более интересными объектами являются малые, по сравнению со всей макроскопической системой, но в то же время содержащие очень большое число частиц, её части.



Такие относительно малые, но в то же время макроскопические части мы будем называть *подсистемами*. Подсистема опять есть механическая система, но уже не замкнутая, а испытывающая всевозможные воздействия со стороны остальных частей системы. Благодаря огромному числу степеней свободы окружающих подсистему остальных частей системы, эти взаимодействия будут носить сложный и запутанный характер. Поэтому весьма сложным и запутанным образом будет меняться со временем и состояние рассматриваемой подсистемы. Точное решение задачи путем решения задачи механики для всей системы, как отмечалось выше, представляет собой

невыполнимую задачу. Однако, как мы уже знаем, существует иной подход к решению этой задачи – статистический.

Т.о., давая возможность вычислять средние значения величин, характеризующих макроскопические тела, статистика позволяет делать предсказания, оправдывающиеся с весьма большой степенью точности. В этом смысле предсказания статистической физики приобретают практически определенный, а не вероятностный характер.

Квазизамкнутость. Статистическая независимость.

Поскольку подсистемы не являются сами по себе замкнутыми, они подвергаются непрерывному воздействию со стороны остальных частей системы. Но благодаря тому, что эти малые части системы являются сами макроскопическими телами, мы можем считать, что в течение не слишком больших промежутков времени они ведут себя приблизительно как замкнутые системы.

Действительно, во взаимодействии подсистемы с окружающими частями участвуют преимущественно те частицы, которые находятся вблизи её поверхности. Однако относительное число этих частиц по сравнению с полным числом частиц в подсистеме быстро уменьшается с ростом её размеров. Поэтому при значительной величине подсистемы энергия взаимодействия с окружающими частями будет мала по сравнению с её внутренней энергией. О такой подсистеме можно сказать, что она является *квазизамкнутой*.

Можно провести следующие размерные оценки.

Объемная энергия подсистемы пропорциональна $\sim L^3 \sim N$, где L – линейный размер, а N – число частиц в подсистеме.

Поверхностная энергия подсистемы пропорциональна $\sim L^2 \sim N^{2/3}$.

$$\frac{W_{\text{поверхн}}}{W_{\text{объемн}}} \sim \frac{1}{L} \sim \frac{1}{N^{1/3}} \ll 1, \text{ если } N \text{ велико.} \quad (5.3)$$

Т.е. с увеличением числа частиц в подсистеме объемные эффекты растут значительно быстрее, чем поверхностные. И при достаточно большой подсистеме ее взаимодействие с окружающими частями будет мало по сравнению с внутренними взаимодействиями. Это справедливо и в том случае, когда взаимодействие между частицами мало (идеальный газ).

Еще раз отметим, что квазизамкнутость подсистем будет иметь место лишь на протяжении не слишком длительных промежутков времени. В течение же достаточно большого промежутка времени влияние взаимодействия подсистем – сколь угодно слабое – все равно проявится. Именно это сравнительно слабое взаимодействие и приводит в конце концов к установлению статистического равновесия в системе.

Тот важный факт, что различные подсистемы можно считать слабо взаимодействующими друг с другом, приводит к тому, что на протяжении указанных промежутков времени их можно считать *независимыми* также и в *статистическом смысле*.

Статистическая независимость означает, что состояние, в котором находится одна из подсистем, никак не влияет на вероятности различных состояний других подсистем.

Свойства статистического распределения для малых подсистем.

Статистическое распределение малой подсистемы не зависит

- 1) от начального состояния какой-либо другой малой части той же системы, т.к. влияние этого начального состояния будет в течение времени τ вытеснено влиянием остальных обширных частей макросистемы;

2) от начального состояния самой подсистемы, поскольку данная подсистема с течением времени проходит через все возможные состояния и каждое из них может быть выбрано в качестве начального.

Это свойство макросистем и дает возможность находить функцию распределения, не решая уравнения механики для этой системы с учетом начальных условий. Если задача решена и статистическое распределение малой макроскопической подсистемы найдено, тогда можно вычислить вероятности различных значений любых величин, зависящих от состояния рассматриваемой подсистемы.

Важнейший результат этого рассмотрения: подсистему, входящую в замкнутую систему, и ее энергию можно рассматривать и описывать статистически. Это и есть вероятностное описание тепловых процессов.

Несколько раньше мы выяснили, что относительные флуктуации быстро падают с ростом числа частиц и малы для больших N , т.е. в течение достаточно большого промежутка времени физические величины мало отклоняются от своих средних значений.

Очень важным является то, что практически все величины, описывающие физические свойства системы, могут рассматриваться как аддитивные. В частности, полная энергия системы может быть определена как

$$W = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n = \sum_i \varepsilon_i \quad (5.4)$$

где ε_i – энергия квазизамкнутой подсистемы. Это равенство приближительное, но выполняется с тем большей точностью, чем больше частиц содержится в системе и подсистемах.

Предположим, что система замкнута и не взаимодействует ни с какими другими телами. Тогда состояние системы можно характеризовать её полной энергией W , причем $W = const$.

5.3. Статистическое равновесие.

Если замкнутая макросистема находится в состоянии, в котором для каждой ее части, являющейся самой по себе макросистемой, значения физических величин, характеризующих состояние этой подсистемы, с большой точностью равны своим средним значениям, то говорят, что рассматриваемая система находится в состоянии статистического равновесия (о нем говорят также, как о термодинамическом или тепловом равновесии).

- 1) Если система наблюдается в течение достаточно большого промежутка времени, то подавляющую часть этого промежутка она проводит в состоянии статистического равновесия.
- 2) Если в какой-то начальный момент времени система не находилась в состоянии статистического равновесия (например, искусственно была выведена из него внешними воздействиями, а потом снова стала замкнутой), то в дальнейшем она обязательно перейдет в состояние статистического равновесия. Промежуток времени перехода в состояние статистического равновесия есть **время релаксации**. Переходные процессы изучает *кинетика*, а *статистика* изучает системы, находящиеся в состоянии статистического равновесия.

Закljučая главу, ещё раз отметим, что основная задача статистической физики – вычисление на основе молекулярных представлений средних значений различных величин (давления, энергии, магнитного момента и др.) для макроскопических тел в состоянии статистического равновесия, а также флуктуаций соответствующих величин, относящихся к малым частям системы.