

# Элементы статистической термодинамики

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики  
Весенний семестр  
2021/22 учебный год

*Вводный комментарий.*

*Газ в классической и статистической термодинамике.*

*Энтропия в классической и статистической термодинамике.*

*Система частиц с дискретными уровнями энергии.*

*Распределения Максвелла, Больцмана, Гиббса.*

*О распределениях Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.*

*Исходная идея квантов и формула Планка.*

*Броуновское движение (по Эйнштейну).*

*Общий заключительный комментарий к лекциям.*

## **Вводный комментарий.**

Напомним, что идея атомного строения вещества, как и идея гелиоцентричности нашей планетной системы, древняя, но облик эффективной теории (а не философской идеи) приобрела относительно недавно.

Как ни странно, первым экспериментальным подтверждением атомизма и молекулярного строения вещества считается броуновское движение, открытое английским ботаником Робертом Броуном всего-то в 1828 г. Это при том, что, например, уже были известны газовые законы, а Даниил Бернулли в его книге «Гидродинамика» (Страсбург, 1738 г.) уже вывел давление газа из изменения импульса молекул газа, сталкивающихся со стенкой сосуда. По существу именно этот вывод мы и приведём ниже.

Если рассматривать термодинамическую систему, тот же газ, состоящей из огромного количества как-то взаимодействующих или сосуществующих мелких частей, то наблюдаемые нами свойства такой большой системы и измеряемые в наших масштабах величины (давление, температура ...), по-видимому, являются осреднёнными и имеют лишь какие-то средне-статистические значения.

Кстати, это немедленно заставляет задуматься над чисто математической идеей о том, что функции очень большого числа равноправных переменных должны иметь тенденцию быть практически постоянными с точки зрения измеряющего их значения наблюдателя. И это действительно так! Именно это мы и обсудили в сделанном математическом введении в статистическую термодинамику.

## Газ в классической и статистической термодинамике.

Напомним один расчёт, относящийся к идеальному газу. Он вскрывает статистический смысл таких классических понятий как давление и температура, а также проясняет содержание и связь всюду фигурирующих физических констант  $R, N_A, k$  (газовой постоянной, числа Авогадро и постоянной Больцмана).

### а. Вывод основного уравнения молекулярно-кинетической теории.

Пусть имеется кубический сосуд с ребром длины  $l$  и одна частица массы  $m$  в нём. Пусть  $v_x$  — компонента скорости движения частицы вдоль выбранного  $x$ -ребра. Перед столкновением со стенкой сосуда  $x$ -импульс частицы равен  $mv_x$ , а после —  $-mv_x$ , поэтому стенке передается импульс  $p_x = 2mv_x$ . Время, через которое частица сталкивается с одной и той же стенкой, равно  $t = \frac{2l}{v_x}$ . Для соответствующей компоненты силы имеем  $F_x = \frac{p_x}{t} = \frac{2mv_x^2}{2l}$ , а для давления  $\frac{F_x}{S} = \frac{mv_x^2}{lS} = \frac{mv_x^2}{V}$ , где  $S$  площадь грани, а  $V$  — объём куба.

Если в сосуде будет не одна, а  $N$  таких частиц, то их совместное давление на эту стенку сосуда будет  $P_x = N \frac{mv_x^2}{V}$ , где  $\bar{v}_x^2$  — среднее значение квадрата скорости частиц.

Это рассуждение можно повторить для  $y$  и  $z$  направлений.

Считая все направления равноправными и переходя в равенстве  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  к средним значениям по совокупности всех частиц, заметьте, что  $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$ , а также  $P_x = P_y = P_z = P = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V}$ , откуда следует, что

$$PV = \frac{N}{3}m\bar{v}^2 = \frac{2N}{3} \left( \frac{m\bar{v}^2}{2} \right).$$

(Убедитесь, что это соотношение, конечно, верно не только в объёме кубической формы.)

### б. Кинетическая трактовка температуры.

Пусть  $\bar{\varepsilon}$  — среднее значение кинетической энергии молекулы идеального газа. Как только что установлено,  $PV = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}$ . Вспоминая уравнение состояния идеального газа  $PV = \nu RT$ , где  $\nu = \frac{N}{N_A}$  — количество вещества, выраженное в молях, а  $N_A$  — число Авогадро (число  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ ,

названное химиками *молем*<sup>1</sup>), находим, что

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT = 3 \cdot \frac{kT}{2},$$

где, в свою очередь,  $k = R/N_A$  — постоянная Больцмана.

с. Найдя, что  $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$ , конечно, можно найти среднее значение  $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$  квадрата скорости молекулы массы  $m$  в идеальном газе, находящемся при температуре  $T$ .

Эти результаты дают, таким образом, кинетическую (энергетическую) трактовку самого понятия температуры, фигурирующего в классической феноменологической термодинамике.

Проведённое рассуждение, связавшее температуру газа со средней кинетической энергией его молекул кратко, но эклектично. Более тонкий анализ, проведённый, например, в книге «Фейнмановские лекции по физике», 4 (кинетика, теплота, звук), Изд-во Мир, М., 1967, позволяет получить этот результат непосредственно из законов механики. Точнее, позволяет определить температуру через среднюю кинетическую энергию молекул газа. Идея состоит в следующем.

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из двух газов, разделённых теплопроводящей перегородкой. При любом определении температуры, по нашим представлениям, если система находится в тепловом равновесии, то температура и того, и другого газа одинакова. Покажем, что это эквивалентно тому, что средняя кинетическая энергия молекул обоих газов одинакова.

Рассматриваем две случайные молекулы, по одной от каждого газа. Пусть  $v_1$  и  $v_2$  их скорости, а  $v_m := \frac{d}{dt} \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}$  — скорость их центра масс.

Векторы  $v_1, v_2, v_m$  и  $v := v_1 - v_2$  можно считать независимыми.

---

<sup>1</sup>По этому поводу Р.Фейнман в своих лекциях по физике сокрушённо пишет: «Моль — это очень искусственное число. Почему химики не приняли за единицу  $10^{24}$ , чтобы вышло круглое число, — это вопрос исторический. Случилось так, что они для удобства выбрали стандартное число  $N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$  объектов и назвали это число молям объектов. После этого, вместо того, чтобы измерять число молекул в штуках, они измеряют его в молях. То, что химики называют молекулярным весом, есть не что иное, как масса моля молекул в граммах. Моль определяется так, что масса моля атомов углерода 12 (ядра которого состоят из 6 протонов и 6 нейтронов) равна в точности 12.»

Тогда в состоянии термодинамического равновесия системы средние от скалярных произведений  $\langle v, v_m \rangle$  и  $\langle v_1, v_2 \rangle$  равны нулю.

Тогда равно нулю и среднее от

$$\langle v, v_m \rangle = \langle (v_1 - v_2), \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \rangle = \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1) \langle v_1, v_2 \rangle}{m_1 + m_2}.$$

Это значит, что в состоянии термодинамического равновесия равно нулю и среднее от  $(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2)$ .

Тем самым установлено, что в состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия молекул обоих газов в системе центра масс должна быть одинакова. Её, или любую её монотонную функцию, теперь можно принять за температуру.

Вообще, исходная идея статистической физики — получить термодинамику из механики.

По поводу проделанных выкладок, не погружаясь в детали, отметим всё же следующее. Мы начали статистические рассуждения с того, что, вслед за Д.Бернулли, выразили давление газа через импульсы, которые его молекулы сообщают стенкам ёмкости, содержащей газ. Потом мы обратились к законам идеального газа (закону Клапейрона-Менделеева) и связали среднюю кинетическую энергию молекул газа, находящегося в равновесном состоянии, с температурой газа. В этом эклектическом рассуждении, комбинируя механику и феноменологическую термодинамику, молекула фигурировала как твёрдое тело. Фактически рассуждение относилось к одноатомной молекуле. Её средняя кинетическая энергия сводилась к кинетической энергии  $3 \cdot \frac{kT}{2}$  её единственного атома, имевшего три степени свободы.

Следуя Р.Фейнману, мы привели выше другое рассуждение, связывающее кинетическую энергию движения, соответствующую любой доступной движению степени свободы, с температурой. Это рассуждение опиралось только на фундаментальные законы механики. Оно показало, что температура (в зависимости от температурной шкалы) измеряется значениями монотонной функции этой энергии.

Молекула, состоящая из  $r$  атомов, имеет  $3r$  степеней свободы. Средняя кинетическая энергия такой молекулы равна  $3r \cdot \frac{kT}{2}$ . Из них  $3 \cdot \frac{kT}{2}$  приходится на кинетическую энергию движения молекулы как целого (связанную с движением центра масс), а остальная часть  $3(r - 1) \cdot \frac{kT}{2}$  на внутренние движения (колебания, вращения, ...). Это важно иметь в виду, оценивая общую внутреннюю энергию газа, молекулы которого не одноатомны.

Одновременно следует отметить, что в классической физике (доквантовой эпохи), как мы только что сказали, считалось, что в равновесном состоянии термодинамической системы при температуре  $T$  на каждую степень свободы приходится энергия  $\frac{kT}{2}$ . Это вело к абсурдным бесконечным значениям совокупной энергии систем типа равновесного излучения (таков был вытекавший из классики спектр интенсивности излучения чёрного тела). Противоречие разрешила квантовая физика с её идеей квантовости изменения энергии и следовавшим из неё подтверждением догадки о «вымораживании» высокочастотных движений при понижении температуры термодинамической системы.

Об этом, хотя и вскользь, мы ещё упомянем ниже в связи с формулой Планка.

### Энтропия в классической и статистической термодинамике.

Мы уже отмечали, что второе начало равновесной термодинамики в форме Карно—Клаузиуса

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

влечёт существование функции термодинамического состояния  $S$ , названной Клаузиусом *энтропией*.

Её характерные свойства:

Аддитивность совместной энтропии термодинамической системы, состоящей из независимых частей (подобно аддитивности энергии).

Направленность эволюции изолированной термодинамической системы к равновесию (например, выравнивание температур двух контактирующих тел, когда одно остывает, другое нагревается) сопровождается ростом энтропии системы.

*Принцип Больцмана* или *идея Больцмана* сопоставить классической энтропии логарифм величины, пропорциональной вероятности соответствующего состояния многочастичной термодинамической системы, в контексте указанных свойств энтропии диктуется уже следующим.

Вероятности независимых событий перемножаются, а логарифм даст аддитивность.

Тенденция переходить от менее вероятного состояния к более вероятному соответствует упомянутой тенденции роста энтропии состояния при эволюции системы к равновесию.

Максимум такой энтропии соответствует равновесному состоянию системы. Около него концентрируется почти всё множество микросостояний многочастичной системы (типа молекулярного газа), отвечающих наблюдаемому макросостоянию системы!

*Формула Больцмана (1872 г.) (выгравированная на его могиле)*

$$S = k \log W.$$

Здесь  $k$  — размерная постоянная (отношение  $R/N_A$  газовой постоянной и числа Авогадро), названная Планком *постоянной Больцмана*, а  $W$  — целочисленная величина, пропорциональная вероятности рассматриваемого термодинамического состояния, которую, следуя Планку, называют *статистическим весом состояния*. В немецкой литературе вместо  $W$  обычно пишут  $G$  (от немецкого Gewicht — вес).

Переход между величинами, пропорциональными вероятности состояния, изменяет энтропию на константу, которая не влияет на разность энтропий, а именно разность обычно и бывает нужна при сравнении состояний. Тем не менее, есть причины (по существу идущие из соображений квантовой теории), в силу которых разумно считать, что когда абсолютная температура стремится к нулю, энтропия системы стремится к нулю. Это мы поясним ниже.

Мы прощупаем формулу Больцмана, чтобы постепенно понять и принять входящие в неё символы. Начнём с небольшого прикидочного расчёта, который пояснит смысл размерной постоянной  $k$  и то, почему Больцман ввёл её множителем в своё статистическое определение энтропии.

**а.** В сосуде, равномерно заполненном газом, выделены две области объёма  $V_1$  и  $V_2$  соответственно. Если  $p_1$  и  $p_2$  вероятности обнаружить какую-то выделенную молекулу в первой области или второй соответственно, то, очевидно,  $\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_2}{V_1}$ . Если в сосуде  $N$  молекул газа, то отношение вероятностей, того, что весь газ соберётся в той или иной из этих областей, очевидно,  $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$ .

**б.** Независимо рассмотрим термодинамический процесс, при котором идеальный газ изотермически расширяется от объёма  $V_1$  до объёма  $V_2$ . Подсчитаем приращение термодинамической энтропии. Учитывая, что внутренняя энергия идеального газа, как нам (после Джоуля) известно, зависит только от температуры, имеем  $\delta Q = dE + PdV = PdV$ . Но

$\delta Q = TdS$ , а  $PdV = \nu R \frac{T}{V} dV$ . Значит,

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = k \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^N,$$

где  $\nu R = \left( \frac{N}{N_A} \right) (N_A k) = Nk$ .

с. Сопоставьте результаты, полученные в пунктах *a* и *b*, получаем

$$S_2 - S_1 = k \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right),$$

и убеждаемся в естественности появления размерного множителя  $k$  в статистическом определении термодинамической энтропии, данном Больцманом.

Обратим внимание на то, что мы здесь рассматривали разность  $S_2 - S_1$ , а не само значение энтропии. При подсчёте разности нам потребовалось только отношение  $\frac{P_2}{P_1}$ , которое не меняется при одновременном пропорциональном изменении числителя и знаменателя.

Вместе с тем, в формуле Больцмана  $S = k \ln P$  участвует некоторая конкретная величина  $P$ , пропорциональная вероятности состояния. Классической вероятностью состояния  $P$  быть не может, поскольку в классике  $0 \leq P \leq 1$ , и величина  $S = k \ln P$  окажется отрицательной или нулём. Более того, если величина  $S$  непрерывна, то вероятность конкретного значения величины  $S$  просто равна нулю.

Вопрос о том, что в формуле Больцмана должно стоять под знаком логарифма, совсем не простой.

Представьте себе, что речь идёт о системе из  $n$  молекул, заключённых в некотором объёме (области)  $V$ . Сколько конфигурационных состояний может иметь такая система? Если молекула — точка, то даже система из одной молекулы будет иметь бесконечное число равновероятных (невероятных) конфигурационных состояний, если состояния отождествить с положением молекулы в соответствующей точке области.

Если же область  $V$  разбита на ячейки определённого размера и рассматриваются попадания молекулы в ту или иную из этих ячеек, то ситуация меняется. Тут уже количество различных конфигураций вполне конечно.

Квантовая механика своим принципом неопределённости как раз порождает характерный размер таких ячеек. Он соизмерим с постоянной Планка.

Не апеллируя к квантовой механике, рассмотрим, вслед за Шрёдингером, один поучительный во многих отношениях расчёт. За ним, конечно, стоит мировоззрение квантовой механики с дискретными уровнями энергии квантовых частиц. Чтобы поставить задачу, надо было знать многое. Но когда задача поставлена, она, как будет видно, становится доступной даже студенту второго курса.

### Равновесное состояние системы частиц с дискретными уровнями энергии.

Следуя Шрёдингеру, рассмотрим ансамбль из  $N$  одинаковых, но перенумерованных систем, каждая из которых может находиться в одном из перенумерованных состояний  $1, 2, \dots, l$ . Пусть  $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_l$  — значения энергии индивидуальной системы в этих состояниях и  $a_1, a_2, \dots, a_l$  — количество систем ансамбля, находящихся в состояниях  $1, 2, \dots, l$  соответственно.

Такой набор  $a_1, a_2, \dots, a_l$  может реализоваться многими способами. А точнее, число способов равно  $\binom{N}{a_1} \binom{N-a_1}{a_2} \cdot \dots \cdot \binom{N-a_1-\dots-a_{l-1}}{a_l}$ , т.е.

$$G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l!} .$$

Совокупность чисел  $a_1, a_2, \dots, a_l$  должна удовлетворять условиям

$$\sum_i a_i = N , \quad \sum_i \varepsilon_i a_i = E ,$$

где  $E$  — полная совокупная энергия систем ансамбля.

Будем искать максимальное значение  $G$  при указанных ограничениях, что даст нам наиболее вероятный набор  $a_1, a_2, \dots, a_l$  чисел заполнения.

Напомним (мы обсуждали это в математическом предисловии к статистической физике), что в интересных для термодинамики случаях, когда число  $N$  и количество возможных уровней энергии  $\varepsilon_l$  очень велики, имеет место явление концентрации. Общее число всех возможных при наших условиях состояний ансамбля почти совпадает с максимальным значением  $G$ , которое мы намерены искать. Значит, мы действительно найдём и наиболее вероятный набор  $a_1, a_2, \dots, a_l$  чисел заполнения и равновесное состояние такой системы.

При больших значениях  $n$  по формуле Стирлинга  $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$ . Поэтому можно считать что  $\ln(n!) \approx n(\ln n - 1)$ .

*Счёт квантовых состояний.*

**а.** Действуя методом Лагранжа отыскания условного экстремума, записав, что

$$\sum_i \ln a_i da_i + \lambda \sum_i da_i + \nu \sum_i \varepsilon_i da_i = 0 ,$$

находим, что при любом  $i$  выполняется равенство

$$\ln a_i + \lambda + \nu \varepsilon_i = 0 \quad \text{и} \quad a_i = e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} ,$$

причем  $\lambda$  и  $\nu$  подчинены условиям

$$\sum_i e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = N , \quad \sum_i \varepsilon_i e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = E .$$

**б.** Обозначая через  $E/N = U$  среднюю энергию, приходящуюся на одну систему ансамбля, запишем полученный результат в следующем виде:

$$\frac{E}{N} = U = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\nu \varepsilon_i}} = -\frac{\partial}{\partial \nu} \ln \sum_i e^{-\nu \varepsilon_i} ,$$

$$a_i = N \frac{e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\nu \varepsilon_i}} = -\frac{N}{\nu} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \sum_i e^{-\nu \varepsilon_i} .$$

Дополнительные рассуждения (они будут проведены ниже), выясняющие физический смысл величины  $\nu$  в термодинамической ситуации, приводят к тому, что

$$\nu = \frac{1}{kT} ,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, а  $T$  — абсолютная температура.

**с.** Возникает, как мы уже понимаем, важная величина, называемая *статистической суммой*:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} .$$

Теперь можно написать, как именно числа заполнения распределены по энергетическим уровням при данной абсолютной температуре:

$$a_i = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z} .$$

Можно проверить (например, исходя из формулы  $S = -k \sum_i a_i \ln a_i$ , которая будет получена ниже), что удельная (отнесённая к одной системе) энтропия ансамбля с точностью до аддитивной постоянной имеет вид

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} = k \ln \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} + \frac{1}{T} \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} .$$

**d.** Полезно заметить, как ведёт себя указанная энтропия при  $T \rightarrow 0$ . Пусть для общности нижнему уровню энергии отвечает  $n$  возможных состояний системы, т. е.  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$ , и пусть следующие  $m$  уровней тоже одинаковы, т. е.  $\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$ .

Тогда при  $T \rightarrow +0$  мы имеем

$$S \sim k \ln \left( n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \frac{n \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m \varepsilon_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}{n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}} ,$$

откуда следует, что  $S \sim k \ln n$  при  $T \rightarrow +0$ . В частности, в физически значимом случае, когда  $n = 1$ , предел точно равен нулю. Но даже если  $n \neq 1$  и  $n$  не грандиозно, величина  $k \ln n$  почти равна нулю, ввиду малости постоянной Больцмана ( $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Проделанная выкладка объясняет, почему в термодинамике, вслед за Нернстом, принимается, что при нулевом значении абсолютной температуры энтропия любой термодинамической системы одна и та же, и её можно считать равной нулю. Это положение называется *теоремой Нернста* или *третьим началом термодинамики*.

*Статистический вес и энтропия.*

Проведённые вычисления можно немного видоизменить, получив при этом как выражение энтропии по Больцману, так и физический смысл параметра  $\nu$ , анонсированный в пункте *b* предыдущего раздела.

**а.** Мы видели, что набор  $a_1, a_2, \dots, a_l$ , описывающий количество систем ансамбля, находящихся в состояниях  $1, 2, \dots, l$  соответственно, может реализоваться следующим числом способов  $G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l!}$ . Эту величину, следуя Планку, иногда называют *статистическим весом* такого набора состояний системы. Статистический вес  $G$  события не равен вероятности  $p$  события, а лишь пропорционален ей ( $p = G/K^N$ , где  $K$  — число возможных состояний; обычно  $1 \ll K \ll N$ ). Но статистический вес — целое число. *При вычислении энтропии по Больцману берём логарифм от статистического веса.* Если статистический вес окажется равным единице (когда все частицы системы находятся в одинаковых состояниях, например, как это происходит при нулевой абсолютной температуре системы), то энтропия будет равна нулю. Это согласуется с упомянутой выше теоремой Нернста (третьим началом термодинамики). Именно при такой нормировке энтропия аддитивна.

Если все числа  $N, a_1, a_2, \dots, a_l$  большие, что мы, естественно, и предполагаем, то подавляющая часть наборов  $a_1, a_2, \dots, a_l$  будет сконцентрирована в области максимума величины  $G$  статистического веса. Именно поэтому Больцман в качестве энтропии брал (с точностью до коэффициента — постоянной Больцмана) логарифм максимума статистического веса.

Пользуясь формулой Стирлинга  $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$ , находим, что  $G = c(N) / \prod_i a_i^{a_i+1/2}$ , где числитель  $c(N)$  зависит только от фиксированного значения  $N$  — общего числа элементарных подсистем нашей системы.

Тогда, взяв  $\ln G$  и отделяя неизменяемую часть  $\ln c(N)$ , в соответствии с определением Больцмана  $S := k \ln G$ , найдём  $S = -k \sum_i (a_i + \frac{1}{2}) \ln a_i + \text{const}$ . Пренебрегая здесь величиной  $1/2$  по сравнению с  $a_i$ , окончательно получаем

$$S = -k \sum_i a_i \ln a_i + \text{const}.$$

**б.** В пункте *а* предыдущего раздела было найдено распределение

$$a_i = e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = N_0 e^{-\nu \varepsilon_i},$$

а в пункте *б* там же было сказано, что дополнительные рассуждения, выясняющие физический смысл величины  $\nu$  в термодинамической ситуации, приводят к тому, что  $\nu = \frac{1}{kT}$ , где  $k$  — постоянная Больцмана, а  $T$  — абсолютная температура. Проведём теперь эти рассуждения.

Можно заключить систему в неподвижные теплопроводящие стенки и без совершения механической работы квазистатически изменять её температуру. Изменение энергии системы равно  $dE = \sum \varepsilon_i da_i$ , а изменение энтропии равно  $dS = -k \sum \ln a_i da_i = k\nu \sum \varepsilon_i da_i$ . Так как в рассматриваемом процессе  $dE = T dS$ , то  $\nu = \frac{1}{kT}$ .

Можно было бы рассуждать иначе, более формально. Подставив в формулу  $S = -k \sum_i a_i \ln a_i$  значения  $a_i = N_0 e^{-\nu \varepsilon_i}$ , получим  $S = k\nu E + \text{const}$  и  $\frac{\partial S}{\partial E} = k\nu$ . Сопоставляя это с классическим соотношением  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ , получим, что  $\nu = \frac{1}{kT}$ .

Заметим (и это мы видели), что статистические рассуждения приводят к замечательным общим формулам и закономерностям, в которых, однако, присутствуют некоторые параметры. Физический смысл этих параметров статистическая физика получает из сопоставления с соответствующими формулами феноменологической термодинамики.

Отметим в заключение, что, проделав, вслед за Шрёдингером, приведённые выше расчёты, мы, с одной стороны, в какой-то мере осознали формулу Больцмана и понятие статистического веса термодинамического состояния, а, с другой стороны, получили знаменитый закон (Максвелла-Больцмана-Гиббса) распределения систем ансамбля по энергетическим уровням при равновесном состоянии ансамбля, состоящего из большого числа таких систем.

## Распределения Максвелла, Больцмана, Гиббса.

### *Распределение Максвелла.*

Мы знаем, что если на  $n$ -мерной сфере радиуса  $\sigma\sqrt{n}$  равномерно распределена вероятностная мера, то проектируя сферу на прямую, в пределе, при  $n \rightarrow \infty$ , на прямой получим нормальное распределение.

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}.$$

Воспользуемся этим следующим образом.

Рассмотрим однородный газ из  $n \gg 1$  одинаковых молекул массы  $m$ , находящийся в какой-то покоящейся ёмкости. Пусть  $v_1, \dots, v_n$  — трёхмерные векторы скорости молекул ( $v_i = (x_i, y_i, z_i)$ ). В стандартных условиях естественно считать, что совокупная кинетическая энергия  $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$  молекул пропорциональна их количеству  $n$ , т.е.  $E_n = \varepsilon n$  и

$\sum_{i=1}^n v_i^2 = \frac{2\bar{\varepsilon}}{m}n$ , где  $\bar{\varepsilon}$  — средняя кинетическая энергия молекул. Последнее соотношение определяет сферу радиуса  $\sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}}{m}n}$  в пространстве  $\mathbb{R}^{3n}$  переменных  $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$ .

Поэтому в рассматриваемом случае в каждом из выражений

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}},$$

будет  $\sigma^2 = \frac{2}{3} \frac{\bar{\varepsilon}}{m}$ . где  $\bar{\varepsilon}$  — средняя кинетическая энергия молекул.

Мы знаем, что  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$ , поэтому в нашем случае  $\sigma^2 = \frac{kT}{m}$ .

Значит, выражение  $\exp(-\frac{v^2}{2\sigma^2}) = e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}$  можно записать в виде

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

С точностью до нормирующего множителя  $e^{\frac{\mu}{kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$  это и есть *объёмная* плотность в пространстве скоростей открытого Максвеллом распределения  $\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{kT}\right)$  молекул равновесного газа по уровням их кинетической энергии.

Например, если  $N$  — общее число молекул, то количество молекул  $dN$  со скоростями в промежутке  $(v, v+dv)$  равно  $dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\omega$ , где  $d\omega = 4\pi v^2 dv$  — объём соответствующего промежутку  $(v, v+dv)$  шарового слоя в пространстве скоростей.

$$\text{Окончательно получим } dN = N \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

#### *Распределение Больцмана.*

Развив результат Максвелла, который нашёл распределение молекул равновесного газа по уровням энергии, Больцман в 1868–71 гг. показал, что равновесное распределение частиц идеального газа в пространстве во внешнем потенциальном силовом поле (например, в поле тяготения) при постоянной температуре имеет плотность распределения, пропорциональную  $\exp(-E/kT)$ , где  $E$  — потенциальная энергия частицы,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана.

Из этого распределения Больцмана следующим рассуждением можно получить и распределение Максвелла. Высота, на которую в поле тяготения (в потенциальном поле) может взлететь молекула, приобретя при этом определённую потенциальную энергию, в точности соответствует величине её исходной кинетической энергии. В этом смысле распределение Больцмана расширяет действие исходного распределения Макс-

велла. Оно по этой причине часто называется общим распределением Больцмана или просто *законом Больцмана*.

В другой терминологии общий закон о распределении по энергии малых частей большой системы, находящейся в термодинамически равновесном состоянии, называют *распределением Гиббса*. Таким образом мы имеем здесь дело с *законом Максвелла-Больцмана-Гиббса*.

### *Каноническое распределение Гиббса.*

Напомним, что термостатом в термодинамике обычно называют среду, тепловой резервуар, океан тепла, большую термодинамическую систему, находящуюся при определённой и неизменной температуре.

Классическое соотношение  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ , связывающее энтропию, энергию и температуру, с учетом формулы Больцмана  $S = k \ln P$ , выражающей энтропию через статистический вес термодинамического состояния, можно переписать в виде  $\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{kT}$ . Если температура  $T$  постоянна, то имеем  $P = P_0 e^{\frac{E}{kT}}$ . В частности, так меняется статистический вес термостата в зависимости от его энергии.

Рассмотрим теперь возможные состояния малой порции термостата или, как говорят, малой термодинамической системы в термостате.

Если  $E$  — энергия термостата, а  $\varepsilon$  — энергия этой малой системы, то  $\mathcal{E} = E - \varepsilon$  — энергия части термостата, дополнительной к малой системе. Поскольку система мала по сравнению с термостатом, то эта дополнительная часть очень велика, её тоже можно считать термостатом и её статистический вес  $\mathcal{P}$  можно вычислять по формуле  $\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}}$ . Последнюю формулу перепишем в символах  $E$  и  $\varepsilon$

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E-\varepsilon}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Вероятность малой подсистеме термостата иметь энергию в окрестности величины  $\varepsilon$  равна вероятности того, что часть термостата, дополнительная к подсистеме, будет иметь энергию около  $\mathcal{E} = E - \varepsilon$ . Взяв отношение  $\mathcal{P}/P$  соответствующих статистических весов, находим интересующую нас плотность  $p(\varepsilon)$  распределения вероятностей состояния малой системы по энергии

$$p(\varepsilon) = C e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Полученный результат о распределении по энергии малых систем в термостате называется каноническим распределением Гиббса. Это обобщение

ние распределения Максвелла дававшего распределение по энергии молекул равновесного газа.

Заметим, что в рассмотренном ранее выводе распределения Максвелла, мы фактически тоже нашли распределение по энергии малой системы (одной молекулы), находящейся в термостате (среди большой системы молекул с фиксированной средней кинетической энергией, т. е. с фиксированной общей температурой.)

Проведённое рассуждение, хотя и завершилось правильным заключением, конечно, не вполне аккуратно. Ведь если  $P$  и  $\mathcal{P}$  — статистические веса состояний, целые числа, то и их отношение  $\mathcal{P}/P$  — положительное число, соответствующее вероятности  $p(\varepsilon)$  малой системе иметь энергию, равную  $\varepsilon$ . Но если величина  $\varepsilon$  может меняться непрерывно, то эта вероятность, в отличие от плотности вероятности, равна нулю.

Безукоризненный и прозрачный в математическом отношении вывод распределения Максвелла-Больцмана-Гиббса в дискретном (квантовом) варианте мы, следуя Шрёдингеру, рассмотрели выше.

### **О распределениях Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.**

Мы не касались фундаментальных распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, предельным случаем которых является распределение Максвелла. Мы даже не обсуждали диапазон применимости распределения Максвелла к тем же газам. Немного об этом сказано в обзоре В.А.Зорич, "Некоторые математические аспекты термодинамики". Обзор доступен по адресу <http://matan.math.msu.su/vzor/> в разделе Некоторые текущие материалы, номер 23.

А здесь только дадим представление о том, к каким системам относятся эти распределения и как их получить, имея опыт разобранный выше примера распределения различных частиц по состояниям и энергетическим уровням.

В обычном газе частицы, хоть и тождественны, различимы. Их в принципе можно перенумеровать, что и делалось в разобранный выше примере. Квантовые частицы делятся на бозоны и фермионы. Они тоже могут образовывать газ бозонов и газ фермионов. Частицы в каждом таком газе хоть и тождественны, но неразличимы. Отличие бозонов от фермионов в том, что два и несколько бозонов могут находиться в одном квантовом состоянии, а никакие два фермиона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии.

Результаты расчёта распределения соответствующих частиц в равновесном состоянии системы приводят к статистикам Бóзе — Эйнштейна и Фёрми — Дира́ка соответственно.

Среднее число бозонов на одно квантовое состояние

$$\langle n_i \rangle_{Bose} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}.$$

В случае фермионов их среднее число на одно квантовое состояние описывается формулой

$$\langle n_i \rangle_{Fermi} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}.$$

Различие статистик бозонов и фермионов, очевидно, относится к конфигурациям, состоящим более чем из одной частицы. Если же  $\langle n_i \rangle \ll 1$ , то в формулах для  $\langle n_i \rangle_{Bose}$  и  $\langle n_i \rangle_{Fermi}$  можно пренебречь единицами в знаменателе. Различие этих статистик пропадает и мы возвращаемся к классическому случаю статистики Максвелла — Больцмана — Гиббса

$$\langle n_i \rangle_{\langle n_i \rangle \ll 1} = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right).$$

Много важных подробностей, относящихся к распределениям, порождаемым статистической физикой, в частности, к распределениям Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, а также о связи классической и статистической термодинамики, можно найти, например, в книге

Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1972.

Книга имеется в свободном доступе в интернете.

См. также

Д.В. Сивухин, Общий курс физики, Том II, термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1975.

М.Л. Леонтович, Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983.

Э. Шрёдингер, Лекции по физике. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2001.

Не погружаясь в квантовую науку, сформулируем нужную математическую задачу в доступных терминах.

Комбинаторная задача о количестве способов размещения бозонов или фермионов по квантовым состояниям совпадает с задачей о числе различных способов заселения жильцов, не имеющих имён, по номерам в многоэтажной гостинице.

Условие: жильцы — бозоны могут в любом количестве уживаться в одном номере (быть в одном квантовом состоянии), а никакие два фермиона в одном номере (в одном квантовом состоянии) не поселяются. Вот, собственно, и всё. Дальше для отыскания распределения, отвечающего равновесному состоянию газа бозонов или газа фермионов, возникает задача на условный экстремум, подобная уже рассмотренной для классических частиц, которые не только тождественны, но и различимы (перенумерованы). Конкретизируем формулировку задачи.

Случай 1. Туристы-классики: тождественны, различимы (имеют имена), могут селиться в один номер.

Случай 2. Туристы-бозоны: тождественны, неразличимы, тоже могут селиться в любом количестве в один номер.

Случай 3. Туристы-фермионы: тождественны, неразличимы, и даже двое не могут селиться в один номер.

На  $i$ -том этаже гостиницы имеется своё количество номеров (комнат)  $Z_i$ . В гостинице надо разместить  $N$  туристов.

Рассмотрим конкретное состояние системы, когда числа заполнения по этажам такие:  $N_1, \dots, N_i, \dots$  (конечно, при условии, что  $\sum_i N_i = N$ ).

*Вопрос:* Сколькими различными способами может реализоваться такое состояние  $N_1, \dots, N_i, \dots$  в каждом из трёх указанных случаев?

Первый случай мы фактически уже рассмотрели вместе со Шрёдингером. Подскажем ответы для второго и третьего случаев.

Во втором случае разместить на  $i$ -том этаже  $N_i$  бозонов можно числом способов

$$g_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} ,$$

поэтому общее число  $G = \prod_i g_i$  различных способов реализации состояния  $N_1, \dots, N_i, \dots$  в случае бозонов будет

$$G = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} .$$

В третьем случае разместить на  $i$ -том этаже  $N_i$  фермионов можно числом способов

$$g_i = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!},$$

поэтому общее число  $G = \prod_i g_i$  различных способов реализации состояния  $N_1, \dots, N_i, \dots$  в случае фермионов будет

$$G = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}.$$

Кроме условия, что  $\sum_i N_i = N$ , в физической задаче добавляется ещё одно условие  $\sum_i \varepsilon_i N_i = E$ . Оно означает, что каждому этажу отвечает свой уровень энергии (например, стоимости поселения)  $\varepsilon_i$ , и известна общая энергия  $E$  (платёжная возможность всей группы из  $N$  туристов).

Как мы видели на уже разобранном ранее примере, интерес представляет число способов (микросостояний), которыми реализуется конкретное (макро) состояние  $N_1, \dots, N_i, \dots$  чисел заполнения.

То (макро) состояние  $N_1, \dots, N_i, \dots$ , которому отвечает максимальное число его возможных реализаций (микро состояниями), считается равновесным. Именно в таком состоянии (или почти в таком состоянии) многочастичная система находится подавляющую часть времени. В соответствии с принципом Больцмана, вычислив статистический вес этого состояния, мы можем найти и его энтропию.

Имея готовые формулы для статистического веса  $G$  состояния, следуя процедуре рассмотренного случая 1, можно решить задачу на условный экстремум в случаях 2 и 3, и найти равновесное состояние бозонного и фермионного газов соответственно.

В самой общей ситуации термодинамическая система, находящаяся в термостате может обмениваться с внешней средой не только энергией, но и частицами (как пар над озером). Более того, система может не быть заключена в жёсткую оболочку. Тогда может меняться и её объём. Отыскание и описание равновесного состояния термодинамической системы даже в этих более общих случаях проводят по той же схеме отыскания условного экстремума, хотя и с несколько большими техническими трудностями.

Очень подробно это описано в уже цитированной выше книге

Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1972.

## Исходная идея квантов и формула Планка

*Противоречия классики.*

Устойчивость атомов (дискретность уровней орбит электронов). Слишком высокие теплоёмкости при низких температурах. Бесконечная энергия равновесного излучения абсолютно чёрного тела.

Идея «вымораживания» степеней свободы. Идея квантов энергии.

1. *Осовремененное изложение.*

(хотя всё ещё не безупречное, эклектичное)

а. Гипотеза квантов : излучение и поглощение атомом ( $E_e - E_b = \hbar\omega$ )

б. Поглощение только порциями, кратными  $\hbar\omega$ :

$$E_0 = 0, E_1 = \hbar\omega, \dots, E_n = n\hbar\omega.$$

2. *Подсчёт числа атомов с данной энергией  $E_n = n\hbar\omega$ .*

(опираясь на распределение Максвелла-Больцмана-Гиббса)

$$(0 = E_0 \rightarrow N_0, \dots, E_n \rightarrow N_n = N_0 \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}))$$

3. *Общее число частиц системы.* (Полагаем для краткости  $x = \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})$ )

$$N = N_0 + N_1 + \dots = N_0(1 + x + x^2 + \dots) = N_0 \frac{1}{1-x}.$$

4. *Подсчёт энергии.*

а. По группам  $E_n N_n = n\hbar\omega N_0 \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}) = n\hbar\omega N_0 x^n$ .

б. Полная (объединённая) энергия групп

$$E = \hbar\omega N_0 (0 + x + x^2 + \dots + nx^n \dots) = \hbar\omega N_0 x (1 + 2x + 3x^2 \dots) = \\ = \hbar\omega N_0 x (x + x^2 + x^3 \dots)' = \hbar\omega N_0 x (\frac{x}{1-x})' = \hbar\omega N_0 \frac{x}{(1-x)^2}$$

5. *Средняя энергия частицы (формула Планка)*

$$E/N = (\hbar\omega N_0 \frac{x}{(1-x)^2}) / (N_0 \frac{1}{1-x}) = \hbar\omega \frac{x}{1-x} = \hbar\omega \frac{1}{x^{-1}-1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

6. *Излучение полости в тепловом равновесии*

$$I(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^2 (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)} \text{ — Планк} \quad (I(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 kT d\omega}{\pi^2 c^2} \text{ — ДЖИНС}).$$

## Броуновское движение (по Эйнштейну)

Напомним полезный расчёт, связанный с броуновским движением, а также напомним об истоках большой области современной математики, называемой «Случайные процессы».

### 1. Исходные допущения.

Рассматриваем движение броуновской частицы в жидкости.

Опыт и теория показывают, что если частица движется в жидкости со скоростью  $v$ , то на неё действует сила сопротивления  $F$ , пропорциональная скорости, если скорость  $v$  не слишком велика. Коэффициент пропорциональности  $B$  в формуле  $v = BF$  называется *подвижностью частицы*.

Подвижность частицы можно измерить, например, по скорости установившегося её движения под действием разности силы тяжести и архимедовой подъёмной силы, действующей на частицу.

В случае, когда частица имеет форму шарика радиуса  $a$ , Стокс теоретически нашёл, что  $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$ , где  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения, называемый коэффициентом вязкости или просто вязкостью жидкости.

### 2. Уравнение движения.

Пусть  $m$  — масса частицы. Уравнение движения броуновской частицы в направлении оси  $x$  имеет вид

$$m\ddot{x} = -B^{-1}\dot{x} + X, \quad (1)$$

где  $-B^{-1}\dot{x}$  — регулярная сила сопротивления, а слагаемое  $X$  должно учитывать беспорядочные толчки, которые частица испытывает под действием молекул жидкости. Среднее значение  $\langle X \rangle$  силы  $X$  равно нулю.

Умножим уравнение (1) на  $x$  и, воспользовавшись тождествами  $\frac{d}{dt}x^2 = 2x\dot{x}$  и  $\frac{d^2}{dt^2}x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}$ , приведём уравнение (1) к виду

$$m\frac{d^2}{dt^2}x^2 + B^{-1}\frac{d}{dt}x^2 - 2m\dot{x}^2 = 2Xx. \quad (2)$$

Усредняя уравнение (2) по всем таким броуновским частицам, и, учитывая, что  $\langle Xx \rangle = 0$  (поскольку  $\langle X \rangle = 0$ ) и то, что из термодинамических соображений  $\langle m\dot{x}^2 \rangle = kT$ , получаем

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle + B^{-1}\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle - 2kT = 0. \quad (3)$$

### 3. Исследование движения.

Сделаем несколько простых, но важных, общих замечаний, касающихся движения броуновской частицы.

Величина смещения частицы за промежуток времени  $[t_1, t_2]$  от момента  $t_1$  до момента  $t_2$  является случайной величиной, которая, очевидно, зависит только от разности  $\tau = t_2 - t_1$ . Обозначим эту случайную величину символом  $x_\tau$ .

Далее,  $x_{t+\tau} = x_t + x_\tau$ . В силу независимости  $x_t, x_\tau$ , имеем  $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$ , поэтому  $\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle$ .

Итак, функция  $f(t) = \langle x_t^2 \rangle$ , которая уже не случайная величина, удовлетворяет уравнению  $f(t + \tau) = f(t) + f(\tau)$ . Это означает, что величина  $\langle x_t^2 \rangle$  является линейной однородной функцией  $At$  времени  $t$ , причём это справедливо для любых броуновских частиц.

Коэффициент  $A$  теперь легко находится. Подставляя  $\langle x_t^2 \rangle = At$  в уравнение (3), находим, что

$$\langle x_t^2 \rangle = 2kT B t . \quad (4)$$

Это знаменитая *формула Эйнштейна*.

В этой формуле  $x$  — это проекция вектора  $\mathbf{r}$  смещения частицы на направление одной оси  $x$ . Учитывая равноправность осей и то, что  $\mathbf{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , получаем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6kT B t . \quad (5)$$

Для шарообразных частиц с учётом формулы Стокса  $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$ , имеем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{kT t}{\pi\eta a} .$$

### 4. Некоторые следствия.

Формулы Эйнштейна (4), (5) позволяют, наблюдая броуновское движение, экспериментально найти значение постоянной Больцмана  $k$ . Из закона  $PV = RT$  для равновесного состояния моля газа к этому времени уже была найдена величина универсальной газовой постоянной  $R$ . Но  $k = R/N_A$ , где  $N_A$  — число Авогадро, точное значение которого не знали. Теперь и оно становилось конкретным числом. А зная объём моля газа при заданных температуре и давлении, имея число Авогадро, можно получить первые представления о размерах молекул и атомов.

### 5. Историческая справка.

Во вступительном комментарии мы уже отмечали, что первым экспериментальным подтверждением атомизма и молекулярного строения вещества считается броуновское движение, открытое английским ботаником Робертом Броуном (Броун, Браун, Brown) всего-то в 1827 или 1828 году. Броун наблюдал в микроскоп хаотичное движение цветочной пыльцы.

Математические основы теории броуновского движения с важными для физики выводами были заложены Эйнштейном в знаменитом 1905 году его интеллектуальном взрыве работой (А. Эйнштейн. О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты. Собрание научных трудов, Том III. — М.: Наука, 1966. С. 108–117) и последовавшей за ней работой (А. Эйнштейн. К теории броуновского движения. Собрание научных трудов, Том III. — М.: Наука, 1966. С. 118–127). Во многих отношениях интересны и очень показательны следующие вводные строки первой из этих работ.

«В этой работе будет показано, что согласно молекулярно-кинетической теории теплоты взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые движения тождественны с так называемым броуновским движением; однако доступные мне данные относительно последнего настолько неточны, что я не мог составить об этом определенного мнения.

Если рассматриваемое движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для микроскопически различных областей, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не оправдается, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте».

Статьи Эйнштейна получили многоплановые математические и физические развития (в исследованиях Смолуховского, Ланжевена, Перрена<sup>2</sup> ...). В математическом аспекте эти работы стали истоком большой

---

<sup>2</sup>Реализовав идеи работ Эйнштейна, Перрен (впоследствии лауреат Нобелевской премии 1926 года за исследования по дискретной природе материи) «сумел сделать то, что казалось совершенно невозможным, — взвесить молекулы и атомы». Сам Эйнштейн получил Нобелевскую премию только в 1921 году, но не за эти работы, и не за

области современной математики, называемой «Случайные процессы».

А почти за полвека до этого прозорливый гений Максвелл, понимая проблемы, к которым приводит классическая статистическая термодинамика, видимо, предчувствуя квантовую революцию, прямо утверждал, что «Истинная логика нашего мира — это подсчёт вероятностей»

---

теорию относительности, а за работу того же 1905 года о фотоэффекте и квантовой теории света. (А за теорию относительности Нобелевскую премию так и не дали ни Эйнштейну, ни Пуанкаре, ни Лоренцу, ни Минковскому.)

## Общий заключительный комментарий к лекциям.

В лекциях мы остановились только на некоторых математических аспектах термодинамики. Самой термодинамике, конечно, надо учиться у профессиональных физиков и химиков. Но даже математические аспекты мы затронули только выборочно.

Говоря о формализации классической феноменологической термодинамики, мы обсудили математику второго начала термодинамики и порождаемого им понятия *энтропии* состояния термодинамической системы. Ввели дифференциальную форму притока тепла и пояснили связь второго начала с геометрией распределений гиперплоскостей в пространстве, интегрируемостью распределений и соединимостью точек пространства интегральными кривыми распределений.

Переходу к статистической термодинамике мы предпослали чисто математическое введение, объяснившее принцип концентрации меры в многомерных пространствах и то, почему функции очень многих равноправных переменных оказываются практически постоянными с точки зрения наблюдателя, измеряющего их значения в случайных точках области определения (нелинейный закон больших чисел).

В статистической термодинамике мы тоже акцентировали понятие *энтропии*, но уже в контексте принципа Больцмана сопоставления классической энтропии равновесного состояния термодинамической системы то (статистически наиболее вероятное) макросостояние, которому отвечает максимальное число реализующих его микросостояний.

Даже в математическом плане мы не касались многого. Например, мы не развивали описанную уже Гиббсом геометрию термодинамической поверхности и связь классической термодинамики с контактной геометрией. Мы ограничились каноническим распределением Гиббса, не касаясь ни динамических систем, ни фазовых переходов, ни большого канонического ансамбля. Мы практически не касались фундаментальных распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, предельным случаем которых является распределение Максвелла. Мы не обсуждали диапазон применимости распределения Максвелла к тем же газам. Немного об этом сказано в обзоре В.А.Зорич, "Некоторые математические аспекты термодинамики". Обзор доступен по адресу <http://matan.math.msu.su/vzor/> в разделе Некоторые текущие материалы, текст номер 23.

Всё же за физической стороной дела, конечно, надо обращаться к книгам профессионалов. Некоторые из них мы указали выше.