

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

**ТЕРМОДИНАМИКА И КЛАССИЧЕСКАЯ  
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА**

Учебное пособие для вузов

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2015

# Содержание

<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>1. Основные сведения из теории вероятностей</b>	<b>5</b>
<b>2. Термодинамика</b>	<b>11</b>
2.1. Постулаты термодинамики . . . . .	11
2.2. Методы термодинамики . . . . .	13
<b>3. Механическое и статистическое описание макросистем</b>	<b>25</b>
<b>4. Микроканоническое распределение</b>	<b>34</b>
<b>5. Каноническое распределение Гиббса</b>	<b>40</b>
5.1. Каноническое распределение Гиббса для координат и импульсов . . . . .	40
5.2. Каноническое распределение Гиббса по энергии . . . . .	45
<b>6. Классический идеальный газ</b>	<b>50</b>
<b>7. Большое каноническое распределение</b>	<b>62</b>
7.1. Термодинамическое описание систем с переменным числом частиц . . . . .	62
7.2. Статистическое описание систем с переменным числом частиц	64
<b>8. Математическое приложение</b>	<b>68</b>
<b>Литература</b>	<b>70</b>

где  $\Delta t$  – время пребывания системы в данном состоянии, а  $T$  – полное время наблюдения.

Очень часто приходится по вероятностям отдельных событий определять вероятности более сложных событий. Для этого существуют две общие теоремы теории вероятностей — *теорема сложения* и *теорема умножения вероятностей*.

**Теорема сложения вероятностей.** Пусть сложное событие заключается в наступлении либо события  $A$ , либо события  $B$ , которые в свою очередь являются несовместимыми событиями. Тогда вероятность сложного события выразится как сумма вероятностей отдельных событий:

$$W(A \text{ либо } B) = W(A) + W(B). \quad (1.5)$$

В случае непрерывной функции распределения, если нас интересует вероятность того, что случайная величина будет находиться либо в интервале  $[x_1, x_1 + dx_1]$ , либо в интервале  $[x_2, x_2 + dx_2]$ , будем иметь

$$dW(x_1 \text{ либо } x_2) = dW(x_1) + dW(x_2) = f(x_1)dx_1 + f(x_2)dx_2. \quad (1.6)$$

Эта теорема, очевидно, может быть обобщена на любое число несовместимых событий.

Вероятность того, что непрерывная случайная величина принимает одно из значений в интервале от  $x_1$  до  $x_2$ , по теореме сложения вероятностей определяется как

$$W(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} dW(x) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx. \quad (1.7)$$

Очевидно, что вероятность найти случайную величину во всем интервале ее возможных значений представляет достоверное событие. Поэтому

$$\int dW(x) = \int f(x)dx = 1. \quad (1.8)$$

Интегрирование ведется по всей области изменения переменной  $x$ . Это равенство называется *условием нормировки функции распределения*. Оно используется для нахождения произвольной константы, входящей в функцию распределения вероятностей.

**Теорема умножения вероятностей.** Иногда некоторое событие может произойти только при условии, что произойдет другое событие. Вероятность такого сложного события в этом случае называется *условной вероятностью*. Условная вероятность события  $A$  при условии выпадения события  $B$  определяется по формуле

$$W(A \text{ при условии } B) = W(A|B) \cdot W(B). \quad (1.9)$$

Точно так же вероятность сложного события, заключающегося в том, что одновременно имеют место два *независимых* события  $A$  и  $B$ , определяется через произведение вероятностей  $W(A)$  и  $W(B)$  отдельных *независимых* событий  $A$  и  $B$  по формуле

$$W(A \text{ и } B) = W(A) \cdot W(B). \quad (1.10)$$

В случае непрерывных независимых величин  $x$  и  $y$  вероятность сложного события, заключающегося в том, что случайная величина  $x$  принимает значение в интервале от  $x$  до  $x + dx$  и одновременно случайная величина  $y$  принимает значение в интервале от  $y$  до  $y + dy$ , определяется произведением вероятностей

$$dW(x, y) = dW(x)dW(y) = f(x)g(y)dx dy, \quad (1.11)$$

где  $f(x)$  и  $g(y)$  — плотности вероятности для величин  $x$  и  $y$ .

*Среднее значение* некоторой функции  $F(x)$  от случайной величины  $x$  определяется суммой

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \sum_i F(x_i)W_i, \quad (1.12)$$

если  $x$  — дискретная величина, и интегралом

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \int_X F(x)dW(x) = \int_X F(x)f(x)dx. \quad (1.13)$$

если  $x$  — непрерывная величина.

Для оценки масштаба возможного отличия случайной величины от среднего значения используется дисперсия. Дисперсия определяется по следующим формулам:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 W_i \text{ (для дискретной случайной величины)}, \quad (1.14)$$

$$\overline{(\Delta x)^2} = \int (x - \bar{x})^2 f(x)dx \text{ (для непрерывной случайной величины)}. \quad (1.15)$$

Так как  $(\Delta F)^2$  всегда положительна, то ее среднее значение стремится к нулю, лишь если она сама стремится к нулю, т.е. когда вероятности заметных отклонений  $F$  от  $\bar{F}$  малы. Величина

$$\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}$$

называется средним квадратичным отклонением (в статфизике ее часто называют средней квадратичной флуктуацией), имеет размерность  $[F]$  и

характеризует ширину интервала отклонений истинных значений  $F$  от  $\bar{F}$ .  
Безразмерная величина

$$\delta F = \frac{\sqrt{(\Delta F)^2}}{\bar{F}}$$

называется относительной флуктуацией.

Таким образом, зная закон распределения случайной величины, можно определить все ее характеристики, которые нас интересуют. Поэтому одной из основных задач статистической физики является отыскание законов и функций распределения тех или иных физических случайных величин в различных физических системах.

**Пример 1.1.** Идеальный газ, состоящий из  $N$  молекул, находится в сосуде с объемом  $V$ . Определить вероятность  $P_n(v)$  того, что в заданном объеме  $v$  будет содержаться в данный момент точно  $n$  молекул. Рассмотрим предельные случаи:

а)  $n \ll N$ ,  $N \rightarrow \infty$ , б)  $\frac{v}{V}N \gg 1$ ,  $\Delta n = n - \bar{n} \ll \bar{n}$ .

**Решение.** Вероятность того, что одна молекула находится в объеме  $v$ , равна  $v/V$ . Вероятность найти одновременно определенные  $n$  молекул в объеме  $v$  есть  $(v/V)^n$ . Необходимо учесть также, что остальные  $N - n$  молекул должны быть вне указанного объема, поэтому вероятность найти в объеме  $v$  ровно  $n$  определенных молекул есть  $(v/V)^n (1 - v/V)^{N-n}$ . Число способов, которыми можно выбрать  $n$  произвольных молекул из общего числа  $N$ , дается биномиальным коэффициентом  $C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ . Окончательно вероятность того, что в объем  $v$  попадут произвольные  $n$  молекул из общего числа  $N$ ,

$$P_n(v) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}. \quad (1.16)$$

Рассмотрим теперь предельные случаи:

а) обозначим  $\bar{n} = N(v/V)$ . Тогда распределение (1.16) переписывается в виде

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \\ &= \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n}. \end{aligned}$$

Принимая во внимание малость  $n$  по сравнению с  $N$  и переходя к пределу  $N \rightarrow \infty$ , получим

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