



Дж. В. Гиббс

1839—1903

## О принципах статистической механики

Развитие фундаментальных физических теорий происходит постепенно. Обычно сначала устанавливаются основные закономерности, относящиеся к данной области, и лишь затем выявляются общие принципы, на которых строится теория. В XIX в. примером такого становления важнейших разделов современной физики могут служить термодинамика и статистическая физика. В работах У. Томсона (Кельвина), Р. Клаузиуса, Дж. К. Максвелла, Л. Больцмана и других ученых были сформулированы понятия термодинамики, ее законы, найдены решения существенных проблем статистической механики. Однако сделано было в этих областях, конечно, далеко не все. Многие аспекты термодинамики и статистической физики требовали обобщения, которое позволило бы использовать их методы для решения задач других разделов физики. Большую работу по уточнению и развитию основ термодинамики и физической статистики выполнил американский физик Дж. В. Гиббс.

**Д** жозайя Виллард Гиббс родился 11 февраля 1839 г. в Нью-Хейвене (США) в семье известного филолога, профессора богословской школы. Гиббс получил образование в родном городе, закончив сначала колледж, а затем Йельский университет, специализируясь в области математики и техники.

В 1863 г. Гиббс защитил докторскую диссертацию на сугубо техническую тему «О форме зубьев цилиндрической зубчатой передачи». После защиты он стал преподавателем университета, причем первые два года он преподавал латынь и лишь затем — физику. В этот период он занимается в основном техническими проблемами.

В 1866 г. Гиббс вместе со своими сестрами отправился в Европу для продолжения образования. Он провел по году в университетах Парижа, Берлина и Гейдельберга. Именно в это время Гиббс ознакомился с трудами классиков физической науки и математики.

После возвращения на родину Гиббс становится профессором математической физики Йельского университета без жалования. Такое положение, вероятно, устраивало Гиббса, поскольку

средств, оставшихся после смерти отца, хватало для жизни в провинциальном городке и он не был сильно загружен преподаванием. Позднее Гиббс не раз отказывался от выгодных с материальной точки зрения предложений других учебных заведений; до конца жизни он почти безвыездно прожил в Нью-Хэйвене, занимаясь научными исследованиями и преподаванием.

Гиббс был избран членом Американской Академии искусств и наук в Бостоне, членом Лондонского Королевского общества, награжден медалью Копли и премией Румфорда. Умер Гиббс 28 апреля 1903 г.

После возвращения из Европы в 1869 г. Гиббс продолжил занятия техническими проблемами. В частности, он усовершенствовал регулятор Уатта с коническим маятником и даже получил несколько патентов. Однако постепенно от проблем равновесия и устойчивости механических систем он переходит к задачам термодинамики.

Первую работу в новой для него области Гиббс представил Коннектикутской Академии наук в 1872 г. Она называлась «Графические методы в термодинамике газов и жидкостей». Уже в этой работе Гиббс продемонстрировал эффективность понятия энтропии для описания и анализа термодинамических процессов. Предложенный им метод Гиббс развил в следующей работе «Метод геометрического представления термодинамических свойств вещества при помощи поверхностей». Не надеясь, что его работы, опубликованные в трудах провинциальной академии, будут замечены специалистами, Гиббс рассылал отписки своих статей всем ведущим ученым в области термодинамики (У. Томсону, Дж. К. Максвеллу, Т. Эндрюсу, Р. Клаузиусу, Дж. Джоулю и многим другим).

Первым обратил внимание на работы Гиббса Максвелл. Он не только пропагандировал метод американского физика среди коллег, но и включил его описание в четвертое издание своей книги «Теория теплоты» (1875), а также собственноручно изготовил несколько моделей термодинамических поверхностей для воды.

В 1876—1877 гг. Гиббс опубликовал важнейшую работу (около 300 страниц!), посвященную равновесию гетерогенных веществ. В ней на основе теории термодинамических потенциалов ученый рассмотрел механические, химические, электрохимические, электромагнитные процессы, продемонстрировав продуктивность методов термодинамики для анализа явлений различной природы.

Однако Гиббс в научных исследованиях не ограничивался проблемами термодинамики. Он много занимался вопросами оптики, в частности развитием электромагнитной теории света, которой он отдавал предпочтение перед альтернативными теориями упругого эфира и вихрей Томсона. Изучая труды Максвелла, Гиббс пришел к выводу, что математический формализм, использованный английским ученым, не является лучшим средством

для представления его физических идей. В связи с этим Гиббс в 1881—1884 гг. опубликовал работы по векторному анализу, который применил для решения задач небесной механики.

В конце жизни Гиббс сосредоточился на проблемах статистической механики (сам термин принадлежит Гиббсу). В 1902 г. вышло в свет фундаментальное сочинение Гиббса на эту тему «Основные принципы статистической механики...». В нем был изложен общий подход к анализу статистических систем, благодаря чему классическая статистическая физика получила свое логическое завершение. И хотя некоторые важные проблемы Гиббсу разрешить не удалось (он не смог распространить свой метод на тепловое излучение, дать исчерпывающее объяснение причин необратимости термодинамических процессов, преодолеть трудности, связанные с законом равнораспределения энергии по степеням свободы), метод Гиббса получил широкое распространение.

## **Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики**

---

Предисловие

Обычной точкой зрения в изучении механики является та, при которой внимание направлено главным образом на изменения, происходящие с течением времени в данной системе. Основной проблемой является определение состояния системы по отношению к скоростям и конфигурации в любой требуемый момент, если ее состояние в этих отношениях было задано для некоторого определенного момента времени и основные уравнения выражают изменения, непрерывно происходящие в системе. Исследования такого рода часто упрощаются путем рассмотрения иных состояний системы, помимо тех, через которые она действительно или по предположению проходит; но наше внимание обычно не выходит за пределы состояний, бесконечно мало отличающихся от тех, которые рассматриваются как действительные.

Для некоторых целей, однако, желательно принять более широкую точку зрения. Мы можем представить себе большое число систем одинаковой природы, но различных по конфигурациям и скоростям, которыми они обладают в данный момент, и различных не только бесконечно мало, но так, что охватывается каждая мыслимая комбинация конфигураций и скоростей. При этом мы можем поставить себе задачей не рассматривать прохождение определенной системы через всю последовательность ее конфигураций, а установить, как будет распределено

все число систем между различными возможными конфигурациями и скоростями в любой требуемый момент, если такое распределение было задано для какого-либо момента времени. Основным уравнением при таком исследовании является уравнение, дающее скорость изменения числа систем, заключенных внутри определенных малых границ конфигурации и скорости.

Такие исследования Максвелл назвал *статистическими*. Они принадлежат к отрасли механики, обязанной своим происхождением стремлению объяснить законы термодинамики исходя из механических принципов и основанной главным образом Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом. Первые исследования в этой области были в действительности несколько уже, чем описано выше, ибо они применялись скорее к частицам системы, чем к независимым системам. В дальнейшем статистические исследования были распространены на фазы (или состояния по конфигурации и скорости), сменяющие одна другую в данной системе с течением времени. Явное рассмотрение большого числа систем, их распределения по фазам и постоянства или изменения этого распределения с течением времени впервые встречается, вероятно, в статье Больцмана «Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jakob's Prinzip des letzten Multiplikators» (1871)<sup>1</sup>.

Но, несмотря на то что статистическая механика исторически обязана своим возникновением исследованиям в области термодинамики, она, очевидно, в высокой мере заслуживает независимого развития как вследствие элегантности и простоты ее принципов, так и потому, что она приводит к новым результатам и проливает новый свет на старые истины в областях, совершенно чуждых термодинамике. Кроме того, самостоятельное построение этой отрасли механики, по-видимому, представляет наилучшую основу для изучения рациональной термодинамики и молекулярной механики.

Законы термодинамики, определенные эмпирически, выражают приблизительное и вероятное поведение систем, состоящих из большого числа частиц, или, точнее, они выражают законы механики подобных систем так, как они представляются существам, не обладающим достаточной тонкостью восприятия для того, чтобы оценивать величины порядка тех, которые относятся к отдельным частицам, и не могущим повторять свои опыты настолько часто, чтобы получить какие бы то ни было результаты, кроме наиболее вероятных. Законы статистической механики применимы к консервативным системам с любым числом степеней свободы и являются точными. Это не значит, что эти законы труднее установить, нежели приближенные законы для систем с очень большим числом степеней свободы или для специальных классов таких систем. Скорее верно обратное, так как наше внимание не отвлекается от того, что существенно обусловлено особенностями рассматриваемой системы, и мы не вынуждены удовлетвориться предположением, что эффект величин и обстоятельств, которыми

мы пренебрегли, в полученном результате можно будет также не принимать во внимание. Законы термодинамики легко могут быть получены из принципов статистической механики, неполным выражением которых они являются, но сами они являются, пожалуй, несколько слепым проводником в наших поисках этих законов. В этом, вероятно, главная причина медленности развития рациональной термодинамики, контрастирующей с быстрым выводом следствий из ее эмпирических законов. К этому необходимо прибавить, что рациональная основа термодинамики отнеслась к отрасли механики, основные понятия, принципы и характерные операции которой были равно непривычны исследователям, работавшим в области механики.

Мы можем, следовательно, быть достаточно уверенными, что ничто так не способствует ясному пониманию связей термодинамики с рациональной механикой и истолкованию наблюдаемых явлений с точки зрения молекулярного строения тел, как изучение основных понятий и принципов того отдела механики, которому термодинамика особенно родственна.

Более того, мы избегаем серьезнейших затруднений, когда, отказываясь от попытки очертить гипотезу о строении материальных тел, мы пользуемся статистическими исследованиями как отраслью рациональной механики. В настоящей стадии развития науки едва ли возможно дать динамическую теорию молекулярного действия, охватывающую явления термодинамики, излучения и электрические явления, сопутствующие соединению атомов. Однако всякая теория, которая не принимает во внимание всех этих явлений, очевидно, является неполноценной. Даже если мы ограничим наше внимание явно термодинамическими явлениями, мы не избежим затруднений в таком простом вопросе, как число степеней свободы двухатомного газа. Хорошо известно, что, хотя теория приписывает каждой молекуле газа шесть степеней свободы, наши опыты с теплоемкостью приводят к учету не более чем пяти степеней. Конечно, тот, кто основывает свою работу на гипотезах, касающихся строения материи, стоит на ненадежном фундаменте.

Затруднения этого рода удержали автора от попыток объяснения тайн природы и заставили его удовлетвориться более скромной задачей вывода некоторых более очевидных положений, относящихся к статистической отрасли механики. При этом здесь уже не может быть ошибки с точки зрения согласия гипотез с фактами природы, так как в этом отношении ничего и не предполагается. Единственной ошибкой, в которую можно впасть, является недостаточное согласие между предпосылками и выводами, а этого, при некоторой осторожности, можно надеяться в основном избежать.

Предметом настоящей книги являются в значительной мере результаты, полученные упомянутыми выше исследователями, хотя точка зрения и расположение материала могут быть отличными. Эти результаты, предлагаемые нами читателю один за

другим в порядке их открытия, в их первоначальном изложении по необходимости не были расположены наиболее логичным образом.

В первой главе мы рассматриваем упомянутую уже общую проблему и находим соотношение, которое может быть названо основным уравнением статистической механики. Частный случай этого уравнения дает условие статистического равновесия, т. е. условие, которому должно удовлетворять распределение систем по фазам для того, чтобы распределение было постоянным. В общем случае основное уравнение допускает интегрирование, в результате которого мы получаем принцип, который в зависимости от точки зрения, с какой он рассматривается, можно выражать различно — как принцип сохранения фазовой плотности, фазового объема или вероятности фазы.

Во второй главе мы применяем этот принцип сохранения вероятности фазы к теории ошибок вычисленных фаз системы, когда определение произвольных постоянных интегральных уравнений<sup>2</sup> является сомнительным. В этом приложении мы не выходим из пределов обычных приближений. Другими словами, мы сочетаем принцип сохранения вероятности фазы, являющийся точным, с теми приближенными соотношениями, которые обычно принимаются в «теории ошибок».

В третьей главе мы применяем принцип сохранения фазового объема к интегрированию дифференциальных уравнений движения. Таким образом, как показал Больцман, мы получаем «последний множитель» Якоби.

В четвертой и последующих главах мы возвращаемся к рассмотрению статистического равновесия и сосредоточиваем наше внимание на консервативных системах. Мы рассматриваем ансамбли систем, в которых показатель (или логарифм) вероятности фазы является линейной функцией энергии. Это распределение благодаря его особенному значению в теории статистического равновесия я решил назвать *каноническим*, а делитель энергии — *модулем* распределения. Модули ансамблей имеют свойства, аналогичные температуре, так как равенство модулей является условием равновесия по отношению к обмену энергией, когда такой обмен является возможным.

Мы находим дифференциальное уравнение, относящееся к средним значениям по ансамблю и идентичное по форме с основным дифференциальным уравнением термодинамики, причем средний показатель вероятности фазы с обратным знаком соответствует энтропии, а модуль — температуре.

Для среднего квадрата флуктуаций энергии мы находим выражение, исчезающе малое по сравнению с квадратом средней энергии, когда число степеней свободы неопределенно возрастает. Ансамбль систем, в котором число степеней свободы того же порядка, что и число молекул в телах, с которыми мы экспериментируем, при каноническом распределении покажется человеческому наблюдению ансамблем систем с одинаковой энергией.

При дальнейшем развитии темы мы встречаемся и с другими величинами, которые при очень большом числе степеней свободы в основном совпадают с модулем и со средним показателем вероятности канонического ансамбля, взятым с обратным знаком, и которые, следовательно, также можно считать соответствующими температуре и энтропии. Однако если число степеней свободы не очень велико, то соответствие является неполным и введение этих величин не имеет никаких оснований, кроме того, что они могут считаться более простыми по определению, нежели величины, упомянутые выше. В главе XIV это исследование термодинамических аналогий развивается несколько подробнее.

Наконец, в главе XV предыдущие результаты подвергаются некоторому видоизменению, необходимому, когда мы рассматриваем системы, состоящие из совершенно подобных частиц или даже из частиц нескольких родов, если только все частицы каждого рода подобны друг другу, и когда одним из подлежащих рассмотрению изменений является изменение чисел частиц различных родов, содержащихся в системе. Это предположение естественно было бы ввести раньше, если бы нашей целью являлось просто выражение законов природы. Нам показалось, однако, желательным четко отделить чисто термодинамические законы от тех их специальных модификаций, которые относятся скорее к теории свойств вещества. <...>

## Глава IV

### О так называемом каноническом распределении фаз, при котором показатель вероятности является линейной функцией энергии

Посвятим теперь наше внимание статистическому равновесию в ансамбле консервативных систем, в особенности же тем случаям и тем свойствам, которые обещают пролить свет на явления термодинамики.

Условие статистического равновесия может быть выражено в виде\*

$$\sum \left( \frac{dP}{d\rho_1} \dot{\rho}_1 + \frac{dP}{dq_1} \dot{q}_1 \right) = 0, \quad (88)$$

где  $P$  — коэффициент вероятности, или частное от деления фазовой плотности на полное число систем. Чтобы удовлетворить этому условию, необходимо и достаточно, чтобы  $P$  являлось функцией  $\rho$  и  $q$  (импульсов и координат), не изменяющейся во времени для движущейся системы. Во всех рассматриваемых

\* См. уравнения (20), (41) и (42), а также абзац, следующий за уравнением (20). Положения произвольных внешних тел, которые могут влиять на систему, предполагаются здесь одинаковыми для всех систем и постоянными во времени.

нами здесь случаях такой функцией является энергия или любая функция энергии. Таким образом,

$$P = f(\epsilon)$$

удовлетворяет уравнению (88), как это ясно из того, что оно обращается в тождество, если написать в форме

$$\sum \left( \frac{\partial p}{\partial q_1} \frac{\partial \epsilon}{\partial p_1} - \frac{\partial P}{\partial p_1} \frac{\partial \epsilon}{\partial q_1} \right) = 0.$$

Имеются, однако, еще и иные условия, которым подчинено  $P$  и которые являются не столько условиями статистического равновесия, сколько условиями, неявно заключенными в определении коэффициента вероятности, независимо от того, имеется или нет равновесие. Это — условие, что  $P$  должно быть однозначно и не может быть мнимым и отрицательным ни для какой фазы, как и условие, выражаемое уравнением (46), т. е.

$$\int_{\text{фазы}} \dots \int_{\text{все}} P dp_1 \dots dq_n = 1. \quad (89)$$

Эти условия исключают  $P = \epsilon \cdot \text{const}$ , равно как и  $P = \text{const}$ , из случаев, подлежащих рассмотрению.

Распределение, представляемое выражением

$$\eta = \log P = \frac{\Psi - \epsilon}{\theta} \quad (90)$$

или

$$P = e^{(\Psi - \epsilon)/\theta}, \quad (91)$$

где  $\theta$  и  $\Psi$  — постоянные и  $\theta$  положительно, по-видимому, является наиболее простым мыслимым случаем, так как оно обладает тем свойством, что, когда система состоит из частей с отдельными энергиями, закон распределения по фазам для отдельных частей обладает одинаковой природой — свойство, которое чрезвычайно упрощает исследование и которое является основанием для весьма важных отношений к термодинамике. Делитель  $\theta$  (величина, обладающая одинаковой размерностью с  $\epsilon$ ) не усложняет дела, а, наоборот, упрощает его, поскольку наличие его делает распределение независимым от употребляемых единиц. Отрицательный знак у  $\epsilon$  требуется условием (89), которое определяет также и значение  $\Psi$  для любого данного  $\theta$ , а именно:

$$e^{-\frac{\Psi}{\theta}} = \int_{\text{фазы}} \dots \int_{\text{все}} e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} dp_1 \dots dq_n. \quad (92)$$

Когда ансамбль систем распределен по фазам описанным образом, т. е. когда показатель вероятности является линейной функцией энергии, мы будем говорить, что ансамбль *канонически распределен*, и назовем делитель энергии  $\theta$  *модулем* распределения.

Доля канонически распределенного ансамбля, лежащая внутри каких-либо заданных фазовых границ, представляется отсюда кратным интегралом

$$\int \dots \int e^{\frac{\psi - \epsilon}{\theta}} dp_1 \dots dq_n, \quad (93)$$

взятым внутри этих границ. Мы можем выразить то же самое, сказав, что наш кратный интеграл выражает вероятность нахождения какой-либо неопределенной системы ансамбля (т. е. такой, о которой мы знаем только, что она относится к ансамблю) внутри данных границ.

Величина кратного интеграла (23)<sup>3</sup> (который мы назвали фазовым объемом), ограниченного любыми заданными фазами, не зависит от системы координат, в которой он вычисляется. То же самое должно быть справедливым и для кратного интеграла (92), что станет очевидным, если мы разобьем этот интеграл на части, столь малые, чтобы в каждой из них показательный множитель можно было считать постоянным. Таким образом, значение  $\psi$  независимо от использованной системы координат.

Очевидно, что  $\psi$  можно определить как энергию, для которой коэффициент фазовой вероятности имеет значение, равное единице. Однако, поскольку этот коэффициент имеет размерность, обратную  $n$ -й степени произведения энергии на время, энергия, обозначенная через  $\psi$ , не зависит от выбора единиц энергии и времени. Но если эти единицы выбраны, то определение  $\psi$  содержит ту же самую произвольную постоянную, что и  $\epsilon$ , так что, хотя для любого заданного случая числовые значения  $\psi$  или  $\epsilon$  будут совершенно неопределенными, пока для рассматриваемой системы не фиксирован нуль энергии, разность  $\psi - \epsilon$  представляет собой вполне определенное количество энергии, совершенно независимое от того, как мы выберем нуль энергии.

Очевидно, что каноническое распределение вполне определено модулем (рассматриваемым как количество энергии) и природой рассматриваемой системы, ибо когда уравнение (92) удовлетворено, то значение кратного интеграла (93) не зависит от употребляемых единиц и координат и от нуля, выбранного для энергии системы.

Рассматривая каноническое распределение, мы всегда будем предполагать, что кратный интеграл в (92) имеет конечную величину, так как в противном случае коэффициент вероятности исчезает и закон распределения становится иллюзорным. Это исключает некоторые случаи, однако, очевидно, не такие, чтобы это повлияло на значение наших результатов с точки зрения применения их к термодинамике. Так, например, исключенными оказываются случаи, в которых система или части ее могут быть распределены в неограниченном пространстве (или в пространстве, имеющем границы, но обладающем бесконечным объемом), в то время как ее энергия остается ниже определенного конечного предела. Точно так же исключаются многие случаи, в кото-

рых энергия может неограниченно убывать, например когда система содержит материальные точки, притягивающиеся друг к другу обратно пропорционально квадрату их расстояний. Случаи материальных точек, притягивающихся обратно пропорционально расстояниям между ними, для одних значений  $\Theta$  исключаются, для других же нет. Исследование этих вопросов лучше осуществить на частных случаях. Для целей общего исследования достаточно принять во внимание предположение, неявно содержащееся в формуле (92)\*.

Модуль  $\Theta$  имеет свойства, аналогичные свойствам температуры в термодинамике. Пусть система  $A$  определена, как принадлежащая ансамблю систем с  $m$  степенями свободы, распределен-

ными по фазам с коэффициентом вероятности  $e^{-\frac{\psi_A - \epsilon_A}{\Theta}}$ , а система  $B$  — как принадлежащая ансамблю систем с  $n$  степенями свободы, распределенными по фазам с коэффициентом вероятности

$e^{-\frac{\psi_B - \epsilon_B}{\Theta}}$ , имеющим тот же модуль. Пусть  $q_1, \dots, q_m, p_1, \dots, p_m$  — координаты и импульсы в  $A$ ,  $q_{m+1}, \dots, q_{m+n}, p_{m+1}, \dots, p_{m+n}$  — координаты и импульсы в  $B$ . Далее, мы можем рассматривать системы  $A$  и  $B$ , как образующие вместе систему  $C$ , имеющую  $m+n$  степеней свободы и координаты и импульсы  $q_1, \dots, q_{m+n}, p_1, \dots, p_{m+n}$ . Вероятность того, что фаза системы  $C$ , определенной таким образом, находится в границах

$$dp_1, \dots, dp_{m+n}, dq_1, \dots, dq_{m+n},$$

очевидно, равна произведению вероятностей нахождения систем  $A$  и  $B$  в каждой в отдельных в указанных границах, т. е.

$$e^{-\frac{\psi_A + \psi_B - \epsilon_A - \epsilon_B}{\Theta}} dp_1 \dots dp_{m+n} dq_1 \dots dq_{m+n}. \quad (94)$$

Мы можем поэтому рассматривать  $C$  как неопределенную систему ансамбля, распределенного с коэффициентом вероятности

$$e^{-\frac{\psi_A + \psi_B - (\epsilon_A + \epsilon_B)}{\Theta}}, \quad (95)$$

ансамбля, который можно определить, как образованный путем комбинирования каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго. Так как  $\epsilon_A + \epsilon_B$  представляет собой энергию всей системы, а  $\psi_A$  и  $\psi_B$  — постоянные, то коэффициент вероятности имеет рассматриваемую нами общую форму, а ансамбль,

\* Заметим, что подобные ограничения существуют и в термодинамике. Чтобы масса газа могла находиться в термодинамическом равновесии, необходимо, чтобы она была заключена в замкнутом объеме. Не может быть термодинамического равновесия (конечной) массы газа в бесконечном пространстве. Наконец, представление, что две притягивающиеся частицы способны при переходе от одной конфигурации (рассматриваемой как возможная) к другой произвести бесконечно большую работу, хотя и совершенно понятно в математической формуле, но совершенно чуждо нашим представлениям о веществе.

к которому он относится, находится в статистическом равновесии и канонически распределен.

Этот результат, однако, поскольку он касается случаев статистического равновесия, достаточно бессодержателен, потому что мысленное соединение отдельных систем в одну систему не порождает никакого взаимодействия между ними, и если комбинируемые системы принадлежат к ансамблям, находящимся в статистическом равновесии, то сказать, что ансамбль, образованный путем такого комбинирования, находится в статистическом равновесии, значит повторно сказанное, только другими словами. Допустим, что при образовании системы мы вводим некоторые силы, действующие между  $A$  и  $B$  и имеющие силовую функцию  $\epsilon_{AB}$ . Энергия системы  $C$  равна при этом  $\epsilon_A + \epsilon_B + \epsilon_{AB}$ , и ансамбль таких систем, распределенный с плотностью, пропорциональной

$$e^{\frac{-(\epsilon_A + \epsilon_B + \epsilon_{AB})}{\theta}}, \quad (96)$$

должен находиться в статистическом равновесии. Сравнивая это с коэффициентом вероятности (95) для  $C$ , приведенным выше, мы увидим, что если положить  $\epsilon_{AB}$  (или, точнее, переменную часть этого члена, когда мы рассматриваем все возможные конфигурации систем  $A$  и  $B$ ) бесконечно малой, что действительное распределение по фазам системы  $C$  будет бесконечно мало отличным от распределения при статистическом равновесии, что равносильно утверждению, что это распределение изменяется бесконечно мало даже в течение неопределенно долгого времени\*. Положение было бы совершенно отличным, если бы  $A$  и  $B$  принадлежали ансамблям, обладающим различными модулями, скажем,  $\theta_A$  и  $\theta_B$ . Коэффициент вероятности для  $C$  был бы тогда равен

$$e^{\frac{\psi_A - \epsilon_A}{\theta_A} + \frac{\psi_B - \epsilon_B}{\theta_B}}, \quad (97)$$

что даже приближенно не пропорционально какому-либо выражению вида (96). <...>

\* Необходимо отметить, что приведенное выше условие относительно сил, действующих между различными системами, вполне аналогично условию, которое должно выполняться в аналогичных случаях в термодинамике. Наиболее простым признаком равенства температур двух тел является то, что они остаются в равновесии, если приведены в тепловой контакт. Непосредственный тепловой контакт предполагает молекулярные силы, действующие между телами. Но критерий окажется непригодным, если энергией этих сил нельзя пренебречь по сравнению с другими видами энергии тел. Так, если энергетическое взаимодействие между телами — химического типа или если числом частиц, подверженных влиянию сил, действующих между телами, нельзя пренебречь по сравнению с общим числом частиц (например, если тела имеют форму чрезвычайно тонких пластин), то соприкосновение тел с одинаковой температурой может вызвать заметное тепловое возмущение и, таким образом, уже не дает надежного критерия равенства температуры.

Свойства канонически распределенных ансамблей систем по отношению к равновесию новых ансамблей, которые могут быть образованы путем комбинирования каждой системы одного ансамбля с каждой системой другого, не являются, таким образом, характерными только для них, поскольку аналогичные свойства могут принадлежать и многим другим распределениям при специальных ограничениях в отношении рассматриваемых систем и сил. Однако каноническое распределение, очевидно, является наиболее простым случаем этого вида, а именно случаем, для которого описанные соотношения справедливы при наименьших ограничениях. (...)

---

### Комментарий

Перевод с английского работы Дж. В. Гиббса выполнен К. В. Никольским. Отрывки из нее воспроизводятся по изданию: Гиббс Дж. В. Основные принципы статистической механики. М., 1946. Название работы на языке оригинала: Elementary principles in statistical mechanics developed with special reference to the rational foundation of thermodynamics.

<sup>1</sup> «Связь между теорией о поведении многоатомных молекул газа с принципом последних множителей Якоби».

<sup>2</sup> «Интегральными уравнениями» Гиббс именует величины, которые в современной терминологии принято называть интегралами уравнений движения.

<sup>3</sup> Интеграл, о котором идет речь, имеет вид  
$$\int \dots \int dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n$$

---

### Литература

- [1] Собрание сочинений Дж. В. Гиббса: The Scientific Papers of J. W. Gibbs. Vols. 1—2. N. Y. 1961.
  - [2] A Commentary on the Scientific Writings of J. Willard Gibbs. Vols. 1—2. Ed. by F. G. Donnan, A. Haas. New Haven, 1936.
  - [3] Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М., 1982.
  - [4] Wheeler L. P. Josiah Willard Gibbs. The History of a Great Mind. 2nd ed. New Haven, 1952.
  - [5] Франкфурт У. И., Френк А. М. Джозайя Виллард Гиббс. М., 1964.
-

**Голин Г. М., Филонович С. Р.**

Классики физической науки (с древнейших времен до начала XX в.): Справ. пособие. — М.: Высш. шк., 1989. — 576 с.: ил. ISBN 5-06-000058-3