



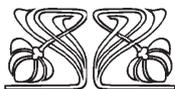
## МЕТОДИЧЕСКИЙ ОТДЕЛ

УДК 535.1, 536.3, 539.1

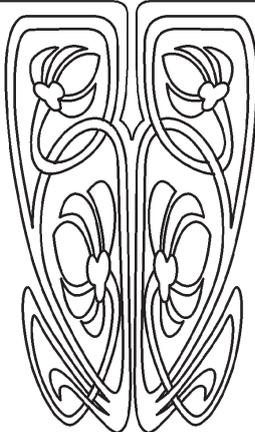
### ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕРОЯТНОСТЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИНОМИАЛЬНЫХ ФОРМ (методические заметки)

**В. И. Цой**

Цой Валерий Иванович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры компьютерной физики и метаматериалов на базе Саратовского филиала Института радиопизики и электроники имени В. А. Котельникова РАН, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, tsoyvi@info.sgu.ru



МЕТОДИЧЕСКИЙ  
ОТДЕЛ



В свое время Альберт Эйнштейн высказывал мнение, что ни создатель статистической механики Людвиг Больцман, ни распространивший вероятностное понимание энтропии на излучение Макс Планк не дали должного определения введенных ими термодинамических вероятностей как числа равновероятных микросостояний. Различные формулы для чисел микросостояний Больцмана и Планка требовало осмысления. В частности, отмечалось, что термодинамическая вероятность Планка выражается формулой для суммы термодинамических вероятностей Больцмана. Кроме того, состояния световых квантов-частиц и состояния ферми-газа имеют свои особенности. Между тем сопоставление различных термодинамических вероятностей до сих пор остается методически затруднительным. В связи с этим желательны такие подходы, при которых микросостояния и макроскопические состояния разных систем можно рассматривать и сопоставлять единым образом. В данной статье для отчетливого различения определений термодинамических вероятностей использовано полиномиальное распределение математических вероятностей. В уравнении, определяющем полиномиальную форму, аргументы полинома полагаются равными вероятностям, с которыми микрочастица, осциллятор или фазовая ячейка характеризуются возможными для них значениями энергии. Степень полинома полагается равной числу этих элементов или элементов энергии в общей системе. В разложении полинома по степеням аргументов слагаемые не содержат информации об отдельных элементах системы, т. е. определяют вероятности ее макроскопического состояния. В статье в рамках этой единой схемы рассмотрены термодинамические вероятности Больцмана для классического молекулярного газа, Планка для излучающих квантовых осцилляторов, Бозе для квантов-частиц теплового излучения и термодинамическая вероятность ферми-газа. Прослеживается, каким образом различия в термодинамических вероятностях проявляются в полиномиальных формах. В частности, показан чисто алгебраический смысл равенства термодинамической вероятности Планка сумме термодинамических вероятностей Больцмана.

**Ключевые слова:** термодинамическая вероятность, энтропия, распределение частиц по энергии, полиномиальная форма.

DOI: 10.18500/1817-3020-2018-18-2-138-143

#### Введение

Обсуждая связь энтропии  $S = k \ln W$  с термодинамической вероятностью  $W$ , Эйнштейн высказывал мнение, что ни первооткрыватель вероятностной природы энтропии Больцман, ни давший дальнейшее развитие учению об энтропии Планк не



дали должного определения введенных ими термодинамических вероятностей как чисел равновероятных микроскопических состояний, реализующих макроскопическое состояние рассматриваемой системы [1, с. 17]. Различие чисел микросостояний Больцмана и Планка требовало осмысления. В частности, подчеркивалось, что число микросостояний по Планку просто равно сумме чисел микросостояний по Больцману [2]. Однако нужно отметить, что осцилляторы Планка введены только с помощью резонансной частоты и декремента затухания, безотносительно к местонахождению, массе и заряду [3]. Осцилляторы обмениваются энергией не в парных столкновениях, а посредством

излучения и поглощения квантов энергии светового поля, так что осциллятор взаимодействует в этом смысле со всеми другими осцилляторами, находясь в создаваемом ими поле. Как оказалось, это резко разграничивает статистику молекул газа Больцмана и статистику осцилляторов Планка. В связи с этим полезно обратить внимание на то, как можно сопоставить по-разному определенные термодинамические вероятности с помощью полиномиального распределения, которое упоминалось, например, в книге Макса Борна [4].

### Термодинамическая вероятность Больцмана

Рассмотрим полиномиальную форму

$$(x_0 + x_1 + \dots + x_p)^N = \sum_{\substack{(N_0, N_1, \dots, N_p) \\ N_0 + N_1 + \dots + N_p = N}} \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_p!} x_0^{N_0} x_1^{N_1} \dots x_p^{N_p}. \quad (1)$$

Придадим величине  $x_j$  смысл математической вероятности иметь энергию  $E_j$  одной молекуле, случайным образом меняющей энергию при столкновении с другой молекулой. Тогда равенство (1) приобретает смысл суммы вероятностей иметь энергию  $E_j$  каждой из  $N_j$  частиц в разбиении  $\{N_j\} = (N_0, N_1, \dots, N_p)$  системы  $N = \sum N_j$  частиц. Так как скобка левой части (1) содержит сумму всех вероятностей для энергий частицы, то она равна единице. Эти вероятности относятся к микросостояниям частицы. Не равные друг другу вероятности  $x_j$  соответствуют случаям, когда частица имеет одну и ту же энергию в нескольких равновероятных микросостояниях. В правой части содержится сумма вероятностей всех возможных разбиений частиц  $\{N_j\} = (N_0, N_1, \dots, N_p)$  на группы с энергиями  $E_0, E_1, \dots, E_p$ , приходящимися на одну частицу. Здесь не прослеживается, какие именно частицы попали в группы разбиения, и каждое из  $(P + N)!/(P!N!)$  слагаемых формы предстает макроскопическим состоянием с вероятностью, взвешенной полиномиальным коэффициентом

$$Z(N; N_0, N_1, \dots, N_p) = \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_p!}. \quad (2)$$

Положим сначала, что все доступные для микрочастицы энергии равновероятны в соответствующих этому интервалах энергии с вероятностью  $x_j = 1/(P + 1)$ . Тогда форма (1) принимает вид

$$1 = \sum_{(N_0, N_1, \dots, N_p)} Z(N; N_0, N_1, \dots, N_p) (1/(P + 1))^N, \quad (3)$$

т.е. каждое разбиение с неразличимыми частицами в каждой группе разбиения, но с различными группами по присущим им энергиям одной частицы, встречается с частотой, пропорциональной полиномиальному коэффициенту  $Z(N; N_0, N_1, \dots, N_p)$ . Это вполне соответствует больцмановской процедуре мысленной группировки  $N$  молекул с заданной полной энергией в макроскопически различимые распределения. Для наглядности Больцман представляет такую группировку как многократную процедуру придания последовательно перебираемым молекулам энергии  $E_j$  по запискам, извлекаемым с равной вероятностью из урны [5]. Далее в качестве «комплексий» отбираются те варианты, в которых суммарная энергия имеет одно и то же значение  $\sum N_j E_j = E$ . Если рассматривать комплексии, энергия которых  $E = L\epsilon$  кратна некоторому элементу энергии  $\epsilon$ , то полное число перестановок молекул, образующих все такие комплексии, равно числу распределений  $L$  элементов по  $N$  молекулам, т.е.  $((N - 1) + L)!/((N - 1)!L!)$ . Нетрудно видеть, что в полиномиальной форме присутствуют все варианты распределения молекул по энергиям, включая комплексии Больцмана, но без ограничения на суммарную энергию. С этой оговоркой можно принять, что коэффициент



ты (2) формы (1) представляют собой термодинамическую вероятность Больцмана.

Возможным состояниям системы отвечают такие наборы комбинаций  $\{N_j\}$ , для которых макроскопическая вероятность, т.е. слагаемое в правой части формы (1), максимальна при условиях постоянства полного числа частиц  $\sum N_j = N$  и полной энергии  $\sum N_j E_j = E$ . Выявляя такое состояние в пределе больших чисел  $N$  и  $P$ , можно получить закон распределения Больцмана числа частиц по энергиям  $n_j = \text{const } x_j \exp(-\beta E_j)$  [4].

Следует заметить, что Больцман при подсчете числа микросостояний полагал интервал  $(E_{j+1} - E_j) = \epsilon$  между последовательными значениями энергии частицы постоянным и устремлял этот интервал к нулю в соответствии с возможностью любого значения энергии для классических частиц. Он также предписывал равные вероятности  $x_j = 1/(P + 1)$  попаданиям в эти интервалы, что не всегда справедливо. Действительно, в однородном силовом поле частица имеет потенциальную энергию  $E_{pot}$ , и плотность распределения частиц по энергии пропорциональна множителю  $\exp(-E_{pot}/kT)$ . Однако плотность распределения по кинетической энергии пропорциональна  $\sqrt{E_{kin}} \exp(-E_{kin}/kT)$ .

#### Термодинамическая вероятность Планка

Термодинамическая вероятность Планка определяется как число распределений  $P$  квантов энергии по  $N$  одинаковым осцилляторам, т.е. равна величине [3]

$$W = \frac{(N-1+P)!}{(N-1)!P!} \approx \frac{(N+P)!}{N!P!}. \quad (4)$$

Различие термодинамических вероятностей Больцмана и Планка предсказуемо проявляется и в определяющих их полиномиальных формах.

Пусть известно, что  $N$  осцилляторам может быть придана энергия  $P\epsilon$  путем различных распределений  $P$  квантов энергии по осцилляторам. Тогда естественно рассмотреть вероятности  $x_j$  найти один квант энергии в группе из  $N_j$  осцилляторов. Полиномиальная форма для распределения  $P$  квантов по всем осцилляторам принимает вид

$$(x_1 + \dots + x_N)^P = \sum_{\substack{(P_1, \dots, P_N) \\ P_1 + \dots + P_N = P}} \frac{P!}{P_1! \dots P_N!} x_1^{P_1} \dots x_N^{P_N}. \quad (5)$$

Однако вероятности  $x_j$  случайного придания энергии отдельному осциллятору не обусловлены непосредственным обменом энергии между осцилляторами, а только испусканием и поглощением ими волн излучения. Положим, что вероятности  $x_j$  в форме (5) для системы осцилляторов остаются статистически неопределенными, но сама форма сохраняется в том смысле, что вероятности нормированы на единицу. В таком случае можно сложить множество форм (5) с неопределенными вероятностями и затем сумму разделить на число этих форм. При этом все  $x_j$  равноправны и в усредненной форме (5), все слагаемые становятся равными. Тогда энтропия, пропорциональная минус среднему логарифму вероятностей всех состояний, оказывается пропорциональной логарифму числа слагаемых полиномиальной формы, т.е. величине (4).

Таким образом, термодинамические вероятности Планка (4) и Больцмана (2) предстают в полиномиальных формах вероятностей (5) и (1) совершенно по-разному, в соответствии с тем, что статистика излучающих осцилляторов не может быть сведена к статистике в молекулярной физике. Мы знаем, что вычисление энтропии осциллятора  $S = k \ln W$  и ее производной по энергии  $dS/dE = 1/T$  дает правильную формулу для средней энергии осциллятора и формулу Планка для энергии теплового излучения [3].

#### Термодинамическая вероятность Бозе

Далее обратимся к картине поля излучения с частотой  $\nu$  как совокупности световых частиц-квантов, имеющих энергию  $h\nu$ , и пропорциональный ей импульс  $h\nu/c$ . В этом случае можно явно определить фазовое пространство, элементами объема которого служит действие. Фазовое пространство разбивается на элементарные ячейки с объемом, равным кубу постоянной Планка  $h^3$ . При этом форма ячейки не определена, но все световые частицы должны считаться неразличимыми при взаимной перестановке, как подразумевается в статье Дж. Бозе [1, с. 60]. Таким образом, можно провести параллель между фазовыми ячейками с возможными энергиями  $j h \nu_s$  и молекулами газа с возможными энергиями  $j \epsilon$ , а потому в полиномиальной форме (1) число  $N$  заменить на число  $N_s = \sum N_{js}$  фазовых ячеек с квантами на частоте  $\nu_s$ .



Ячейки разбиты на группы по  $N_{j_s}$  ячеек, содержащих  $j_s$  квантов, причем взаимные перестановки частиц даже из разных групп неразличимы. С полной определенностью сохраняется только полная во всем спектре энергия  $E = \sum N_{j_s} j_s h\nu_s$ . Поскольку числа фазовых ячеек, содержащих кванты различных частот, могут различаться, форму (1) следует преобразовать по правилу умножения вероятностей к обобщенному виду

$$\prod_s (x_{0s} + \dots + x_{P_s})^{N_s} = \sum_{N_{0s} + \dots + N_{P_s} = N_s} \frac{N_s!}{N_{0s}! \dots N_{P_s}!} x_{0s}^{N_{0s}} \dots x_{P_s}^{N_{P_s}}, \quad (6)$$

$$\text{т.е. } 1 = \prod_s \sum_{\{N_{j_s}\}_s} \frac{N_s!}{N_{0s}! \dots N_{P_s}!} x_{0s}^{N_{0s}} \dots x_{P_s}^{N_{P_s}}. \quad (7)$$

Здесь через  $\{N_{j_s}\}_s$  обозначены состояния, в которых  $N_{j_s}$  ячеек заполнены каждая  $j_s$  квантами с энергией кванта  $h\nu_s$  при фиксированном числе ячеек  $N_s$  на частоте  $\nu_s$ . Число слагаемых в каждой сумме (7) равно  $C_s = (P_s + N_s)! / (P_s! N_s!)$ . После перемножения всех сумм получим равенство

$$\sum_{\{\{N_{j_s}\}_s\}} \prod_s \frac{N_s!}{N_{0s}! N_{1s}! \dots N_{P_s}!} x_{0s}^{N_{0s}} x_{1s}^{N_{1s}} \dots x_{P_s}^{N_{P_s}} = 1. \quad (8)$$

Здесь через  $\{\{N_{j_s}\}_s\}$  обозначены варианты заполнения квантами ячеек на всех частотах. Полагая все вероятности  $x_{j_s}$  заполнения равными друг другу, получим из последнего соотношения термодинамическую вероятность Бозе:

$$W^{Bose} = \prod_s \frac{N_s!}{N_{0s}! N_{1s}! \dots N_{P_s}!}. \quad (9)$$

Отыскивая максимум величины (9) относительно чисел ячеек  $N_{j_s}$ , с учетом того, что сохраняется суммарная по всем частотам энергия  $E = \sum N_{j_s} j_s h\nu_s$ , и того, что на каждой частоте сохраняется число ячеек  $N = \sum N_s$ , Бозе получил для среднего числа световых квантов в одном состоянии выражение  $n = 1 / \{\exp(h\nu/kT) - 1\}$ .

### Термодинамическая вероятность ферми-газа

Рассмотрим также полиномиальную форму и соответствующую термодинамическую вероятность для частиц, подчиняющихся правилу запрета Паули. В этом случае в одной фазовой ячейке не может быть более одной частицы, и частица отсутствует с вероятностью  $x_{0s}$  или заполняет ячейку с вероятностью  $x_{1s} = (1 - x_{0s})$  и с

энергией  $E_s$ . Если число таких ячеек равно  $N_s$ , причем не заполнено  $N_{0s}$  ячеек и заполнено  $N_{1s}$  ячеек, то вероятностная форма (6) переходит в произведение биномов

$$\prod_s (x_{0s} + x_{1s})^{N_s} = \sum_{N_{0s} + N_{1s} = N_s} \frac{N_s!}{N_{0s}! N_{1s}!} x_{0s}^{N_{0s}} x_{1s}^{N_{1s}}. \quad (10)$$

Так как биномиальные суммы содержат по  $B_s = (N_s + 1)$  слагаемых, равенство (10) можно переписать в виде

$$\sum_{\{\{N_{0s} N_{1s}\}\}} \prod_s \frac{N_s!}{(N_s - N_{1s})! N_{1s}!} x_{0s}^{N_{0s}} x_{1s}^{N_{1s}} = 1. \quad (11)$$

Здесь через  $\{\{N_{0s} N_{1s}\}\}$  обозначены варианты заполнения ячеек во всем спектре энергий  $E_s$ . Получаем, что термодинамическую вероятность для ферми-газа можно представить в форме

$$W^F = \prod_s \frac{N_s!}{(N_s - N_{1s})! N_{1s}!}. \quad (12)$$

Отыскивая максимум этой вероятности относительно чисел  $N_{1s}$  заполненных ячеек при условии сохранения полной энергии  $E = \sum N_s E_s$  и при условии, что неизменно полное число фазовых ячеек  $N = \sum N_s$ , можно получить среднее число заполненных ячеек. Поскольку заполненная ячейка содержит одну ферми-частицу, этим числом определяется среднее число частиц в одном состоянии  $n = 1 / \{\exp[(E - F)/kT] + 1\}$ .

### Заключение

Разумеется, схема построения термодинамической вероятности с помощью полиномиальной формы не может быть универсальной. Например, можно получить статистику Бозе, отправляясь не от распределений фазовых ячеек (6), а от термодинамической вероятности Планка (4) для квантов энергии на одной частоте. Неразличимость частиц по Бозе при перестановке между частицами с различной энергией (частотой) означает, что сохраняется лишь полная энергия квантов со всеми частотами. Следовательно, наиболее вероятному состоянию, отвечающему термодинамическому равновесию, соответствует максимум планковских чисел состояний относительно распределений числа квантов по частотам. По существу, такой подход использован в книге [4]. Этот пример не вписывается явно в рамки полиномиальной формы.



Тем не менее анализ термодинамических вероятностей с помощью схемы полиномиального распределения приносит свою пользу. Отчетливо видно, что неудовлетворенность А. Эйнштейна определениями термодинамической вероятности Л. Больцманом и М. Планком имела свой резон и последствия. Именно на пути к более строгим определениям термодинамической вероятности было положено начало квантовой статистике.

Полиномиальные вероятностные формы особенно ясно показывают, что для состояний различных систем частиц термодинамические вероятности могут различаться. Однако между ними могут найтись определенные алгебраические соотношения. Как отмечалось, формула для числа всех комплексов Больцмана с данной энергией совпадает с формулой для числа микросостояний осцилляторов по Планку. Такое совпадение происходит потому, что в обоих случаях подсчитывается число распределений фиксированного числа элементов энергии по молекулам или осцилляторам. Однако для осцилляторов, в отличие от сталкивающихся молекул, нельзя указать определенные комбинации осцилляторов, которые участвуют в излучении или поглощении всей системой. В итоге термо-

динамические вероятности Больцмана и Планка различаются. Заметим также, что в соответствии с равенством (3) полное число микросостояний, охватываемых полиномиальной формой, равно  $(P + 1)^N$ . Это, конечно, не совпадает с числом микросостояний по Планку (4).

Данная заметка показывает, что представление статистик классического газа, теплового излучения и квантовых частиц с помощью единой схемы полиномиального распределения может быть полезным при обращении к началам статистической физики.

### Список литературы

1. *Эйнштейн А.* Собрание научных трудов : в 3 т. М. : Наука, 1966. Т. 3. 632 с.
2. *Клейн М. Дж.* Макс Планк и начало квантовой теории // УФН. 1967. Т. 92. С. 679–700. DOI: 10.3367/UFN.0092.196708d.0679
3. *Планк М.* Избранные труды. М. : Наука, 1975. 788 с.
4. *Борн М.* Атомная физика. М. : Мир, 1965. 484 с.
5. *Sharp K., Matschinsky F.* Translation of Ludwig Boltzmann's Paper «On the Relationship between the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat and Probability Calculations Regarding the Conditions for Thermal Equilibrium». (Wien. Ber. 1877, 76:373–435) // Entropy. 2015. Vol. 17. P. 1971–2009. DOI: 10.3390/e17041971

### Образец для цитирования:

*Цой В. И.* Представление термодинамических вероятностей с помощью полиномиальных форм (методические заметки) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 138–143. DOI: 10.18500/1817-3020-2018-18-2-138-143.

### Derivation of the Thermodynamic Probabilities Using Polynomial Forms

V. I. Tsoy

Valery I. Tsoy, ORCID 0000-0001-8055-4385, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, tsoyvi@info.sgu.ru

**Background and Objectives:** A. Einstein suggested at the time that neither the founder of the statistical mechanics L. Boltzmann, nor M. Planck, who has developed the statistical understanding of the entropy of radiation, gave the proper definitions of the thermodynamic probability as a number of equally probable microstates. Meanwhile it was necessary to understand the difference between the Boltzmann's and Planck's numbers of microstates. In particular, the Planck thermodynamic probability is expressed by the formula for the sum of the Boltzmann thermodynamic probabilities. The state of the light particles and the state of the Fermi gas have their own peculiarities. In this regard, such approaches are desirable,

in which microstates and macroscopic states of different systems can be considered and compared in a single way. **Methods:** In this paper, the polynomial probability distribution is used to distinguish between distinct definitions of the thermodynamic probability. In the equation that defines the polynomial form, the arguments of the polynomial are supposed to be equal to the probabilities characterizing a micro particle or an oscillator or a phase cell. The degree of polynomials is equal to the numbers of such elements. Each term in the decomposition of the polynomial in powers of the arguments gives the probability of a state in which the individual elements of the system are indistinguishable, that is, the probability of the observed macroscopic state. Using this scheme, it is sometimes possible to trace the correlation between the probabilities of the microstates of the individual elements and the probabilities of the macroscopic states of the system. **Conclusion:** The Boltzmann thermodynamic probabilities for the classical molecular gas, the Planck thermodynamic probability for emitting quantized oscillators, the Bose thermodynamic probability for photons of thermal radiation, and the thermodynamic probability for Fermi gas are considered in the present paper within the framework of the



proposed approach. It is traced how the differences in thermodynamic probabilities are shown in polynomial forms. In particular, the article shows the refinement of the statement that the sum of the Boltzmann thermodynamic probabilities is the same, as the Planck thermodynamic probability.

**Key words:** thermodynamic probability, entropy, particles distribution, polynomial form.

### References

1. Einstein A. *Sobranie nauchnykh trudov, tom 3* [Collection of scientific works, vol. 3]. Moscow, Nauka Publ., 1962. 632 p. (in Russian).
2. Klein M. J. *Maks Plank i nachalo kvantovoi teorii* Макс [Max Planck and the Beginnings of the Quantum Theory] . *UFN*, 1967, vol. 92, pp. 679–700. DOI: 10.3367/UFNr.0092.196708d.0679 (in Russian).
3. Planck M. *Izbrannye trudy* [Selected Works]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 788 p. (in Russian).
4. Born M. *Atomnaya fizika* [Atomic Physics]. Moscow, Mir Publ., 1965. 484 p. (in Russian).
5. Sharp K., Matschinsky F. Translation of Ludwig Boltzmann's Paper "On the Relationship between the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat and Probability Calculations Regarding the Conditions for Thermal Equilibrium". (*Wien. Ber.* 1877, 76:373–435) *Entropy*, 2015, vol. 17, pp. 1971–2009. DOI:10.3390/e17041971

### Cite this article as:

Tsoy V. I. Derivation of the Thermodynamic Probabilities Using Polynomial Forms. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 138–143 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2018-18-2-138-143.