**Лекция 2. Теорема Лиувилля и эргоидная гипотеза**

**Цель: Познакомить студента с основными теориями начала статистической термодинамики.**

Движение фазовых точек, соответствующих микросостоянию системы, подчиняется *теореме Лиувилля*, предложенной в 1938 г. Она утверждает, что *плотность фазовых точек при движении их по фазовому пространству остается постоянной*.Математически это выглядит так:

* = 0*. (1)

Движение фазовых точек аналогично движению несжимаемой жидкости. Уравнение (1) является записью так называемого *принципа сохранения плотности «фазовой жидкости»*.

Существует и другая формулировка теоремы Лиувилля: *всякий фазовый объем, занятый заданным числом фазовых точек, при своем движении в энергетическом слое соответственно изменению состояния систем ансамбля остается неизменным по величине*. Отсюда следует, что любой элемент объема фазового пространства может с течением времени менять свои очертания, но не расширяться и не сжиматься. Данная формулировка теоремы Лиувилля называется *принципом сохранения фазового объема*.

Теорема Лиувилля справедлива как для равновесных, так и для неравновесных ансамблей.

*Эргоидная гипотеза*. Согласно теореме Лиувилля все области фазового пространства, через которые может двигаться фазовая точка, изображающая развивающуюся систему, характеризуются одинаковой плотностью. Это положение следует дополнить для формулировки основных принципов статистической механики *эргоидной гипотезой*. Она была предложена Больцманом и Максвеллом. Суть гипотезы заключается в следующем: фазовая точка изолированной системы, для которой *v, N, U* постоянны, перед возвращением в исходное положение проходит все достижимые, т.е. совместимые с заданными условиями точки фазового пространства.

Иными словами, через достаточно длительное время механическая система вернется в исходное состояние, пройдя все достигаемые состояния, причем достижимость в данном случае ограничена соблюдением закона сохранения энергии:

*U (или E) = H(q, p) = const*. (2)

Эргоидная гипотеза, которую Максвелл называл «принципом непрерывности пути», недоказуема, поэтому и называется гипотезой. Тем более, что в реальности существуют такие динамические системы, изображающие точки которых никогда не проникают в достижимые области их фазового пространства. Такие системы называют *неэргоидными*. Примером неэргоидной системы может служить планетная система, в которой планеты будут, вероятно, всегда оставаться в плоскости эклиптики, хотя орбиты, расположенные, скажем, в перпендикулярной плоскости, энергетически вполне «достижимы». Таким образом, эргоидная гипотеза налагает известные ограничения на системы, подвергающиеся изучению с точки зрения статистической механики: такие системы должны быть эргоидными.

Эргоидная гипотеза совместно с теоремой Лиувилля приводит к основным положениям (принципам) статистической механики. Их иногда называют постулатами. Остановимся на них.

1. Принцип равной вероятности: для изолированной системы все достижимые области фазового пространства имеют равные априорные вероятности.
2. Теорема о средних значениях: среднее по времени (достаточно длительному) значение физически наблюдаемой величины *F(q, p)* для системы равно среднему значению этой величины по ансамблям.

Первое из этих утверждений вытекает из того, что фазовая точка, движущаяся в согласии с теоремой Лиувилля в среде с постоянной плотностью *ρ*, в конце концов в согласии с эргоидной гипотезой проходит каждую точку в достижимых областях фазового пространства. Иначе говоря, для ансамбля, представляющего изолированную термодинамическую систему, т.е. ансамбля микроканонического, фазовые точки распределены равномерно по достижимому фазовому пространству.

Исходя из постулата (принципа) равной вероятности, можно оценивать вероятности сложных событий. Справедливость принципа равной вероятности подтверждается совпадением теоретических результатов, полученных с его использованием, и результатов опыта.

Второй принцип следует из того, что каждая система ансамбля будет в течение достаточно долгого времени приходить в соответствии с эргоидной гипотезой в состояние каждого другого ансамбля. Поэтому усреднение по времени для отдельно взятой системы приводит к тому же результату, что и мыслимое мгновенное усреднение по всему ансамблю системы. Именно теорема о средних значениях позволяет установить точные связи между термодинамическими переменными (свойствами системы) и механическими микроскопическими характеристиками.

Так, каждое термодинамическое свойство *Θ*, например, давление, энергия или энтропия, определяется как среднее по времени некоторой динамической переменной *Θ (p, q)*. Например, давление газа соответствует средней скорости переноса количества движения на единицу поверхности сосуда.

*Среднее по времени* динамической переменной задается движением

**, (3)

где *τ* - некоторое время, «достаточно долгое», чтобы сделать возможным имеющим физическое значение измерение рассматриваемого термодинамического свойства. Среднее по ансамблю определяется другим соотношением:

** (4)

и представляет собой среднее значение *Θ* среди всех систем ансамбля в некоторый момент времени. Пользуясь введенными обозначениями можно записать теорему о средних значениях так:

**. (5)

При этом следует понять, что равенство (5) является основным для связи механического описания системы с термодинамическим и имеет смысл только для эргоидных систем.

Эргоидная гипотеза позволяет заменить (приравнять) среднее по времени средним по фазовому пространству, т.е. заменить вычисление средних значений по времени для одной системы средним по многим системам в один и тот же момент времени.

Системы, для которых средние по времени и фазовые средние совпадают, называются *эргоидными*. Следует отметить, что эргоидность системы - необходимое условие того, чтобы для неё выполнялся принцип равной вероятности. Но эргоидность физических систем в общем случае можно лишь постулировать.

Вопрос о соотношении средних по времени и фазовых средних впервые был поднят в работах Больцмана, связанных с теорией газов, в которых он высказал эргоидную гипотезу. Затем Гиббс распространил эргоидную гипотезу на ансамбли физических систем любого типа. В настоящее время известно, что эргоидных систем в смысле определения Больцмана и Гиббса не существует, потому что фазовая траектория не может покрыть все точки гиперповерхности фазового пространства непрерывно и нигде себя не пересекая. Математически это доказано в 1913 г. Розенталем и Планшерелом.

Предположение о невыполнимости эргоидной гипотезы было высказано, однако, ранее – в 1911 г. В работах П. Эренфеста и Т. Эренфеста. Они ввели понятие квазиэргоидных систем. Система квазиэргоидна, если её фазовая траектория, проходящая в начальный момент времени через любую точку *Р* фазового пространства, с течением времени подходит сколь угодно близко к любой другой точке *Q*, лежащей на той же энергетической поверхности, что и точка *Р*. Квазиэргоидность системы не предполагает, что фазовая траектория за время *t → ∞* покроет всю энергетическую поверхность; некоторая неоднородность плотности *ρ* сохраняется.

Вопрос об эргоидности систем представляет, однако, лишь одну сторону проблемы статистического поведения ансамбля. В самом деле, мы, прежде всего, предполагаем, что ансамбль является статистическим, т.е. может быть охарактеризован определенным распределением вероятностей и с течением времени приходит в состояние равновесия. Какие же требования налагаются на системы, обладающие указанными свойствами? Можно показать, что эргоидность системы не является достаточным условием, поскольку при этом утверждается лишь равенство фазовых средних и средних по времени при времени наблюдения *t → ∞* и остается открытым вопрос о поведении системы за конечные промежутки времени, о характере приближения системы к равновесию, а также о том, достигается ли равновесие вообще.

Литература

1. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики, Алматы. 2011. 105 с.
2. Оспанова А.К. и др. Теории и проблемы физической химии. Алматы. 2021. С. 198