

# Matematicko-fyzikálny časopis

---

Zdeněk Horák

Boltzmannova statistika a normální zákon četnosti

*Matematicko-fyzikálny časopis*, Vol. 7 (1957), No. 1, 67--73

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/127016>

## Terms of use:

© Mathematical Institute of the Slovak Academy of Sciences, 1957

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

# BOLTZMANNOVA STATISTIKA A NORMÁLNÍ ZÁKON ČETNOSTI

ZDENĚK HORÁK

Katedra fyziky Fakulty strojního inženýrství ČVUT v Praze

K PADESÁTINÁM AKADEMIKA DIONÝZA ILKOVIČE

## Úvod

Metody statistické fyziky klasické i kvantové jsou určeny ke studiu statistických zákonů platných pro velké množství částic: molekul, atomů, elektronů a fotonů. Není ani známo, že by tyto metody byly aplikovány na jiné statistické soubory než na fyzikální částice.

Účelem tohoto článku je ukázat, jak lze principy klasické fyzikální statistiky Boltzmannovy použít i pro obecný statistický soubor, tedy na př. pro soubor měřicích chyb. Důslednou aplikací těchto principů dojdeme skutečně k závěru, že normální zákon četnosti Laplace—Gaussův definuje nejpravděpodobnější rozložení četností, a to za jediného předpokladu: že střední kvadratická odchylka je pro všechny náhodně vybrané díleč soubory stejná.

## 1. Boltzmannova statistika

Než přistoupím k vlastnímu úkolu této práce, totiž k odvození normálního zákona, připomenu stručně hlavní zásady a vztahy klasické statistiky Boltzmannovy. Viz na př. spisy uvedené pod čísly [1], [2] v seznamu literatury na konci článku.

Thermodynamická pravděpodobnost makrostavu soustavy velikého počtu  $N$  částic je dána známým vzorcem

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (1)$$

kde  $N_i$  značí počet částic v  $i$ -té fázové buňce (komůrce). Přitom je ovšem

$$\sum_i N_i = N, \quad (2)$$

$$\sum_i N_i u_i = U. \quad (3)$$

značí-li  $u_i$  energii částice v  $i$ -té buňce a  $U$  celkovou energii soustavy. Je-li tato soustava izolována, jsou výrazy (2) a (3) neproměnné a jejich variace nulové:

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \quad (4)$$

$$\delta U = \sum_i u_i \delta N_i = 0, \quad (5)$$

neboť  $\delta u_i = 0$ . Rovnovážný stav s maximální hodnotou  $W$  je tedy určen podmínkou

$$\delta W = 0, \quad (6)$$

kterou užitím přibližného vzorce

$$\lg N! \approx N \lg N - N \quad (7)$$

můžeme upravit na tvar

$$\sum_i \lg N_i \delta N_i = 0. \quad (8)$$

Tato rovnice má být splněna pro všechny variace, které vyhovují vedlejší podmínkám (4) a (5). Metodou neurčitých multiplikátorů, které označíme  $\beta$  a  $\gamma$ , plyne pak pro počty  $N_i$  částic v jednotlivých fázových buňkách

$$N_i = e^{-\beta - \gamma u_i} = A e^{-\gamma u_i}, \quad (9)$$

$$\text{kde } A = e^{-\beta} = \frac{N}{\sum_i e^{-\gamma u_i}} = \frac{N}{S} \Delta\Phi, \quad S = \sum_i e^{-\gamma u_i} \Delta\Phi. \quad (10) \quad (11)$$

Výraz  $S$  se nazývá souhrn stavů a  $\Delta\Phi$  je objem každé buňky ve fázovém prostoru. Multiplikátor  $\gamma$  se určí z rovnice

$$A \sum_i u_i e^{-\gamma u_i} = U, \quad (12)$$

která plyne z podmínky (3). Konečně hustota částic v  $i$ -té buňce je

$$\frac{N_i}{\Delta\Phi} = \frac{1}{S} N e^{-\gamma u_i}. \quad (13)$$

Limitním přechodem k spojitému rozložení dostaneme relativní četnost jako spojitou funkci polohy ve fázovém prostoru:

$$f = \lim_{N \Delta \Phi} \frac{N_i}{N \Delta \Phi} = \frac{1}{S} e^{-\epsilon^u}, \quad (14)$$

při čemž souhrn stavů je dán integrálem

$$S = \int_{\Phi} e^{-\epsilon^u} d\Phi \quad (15)$$

vzatým přes celý fázový prostor.

Z thermodynamických úvah plyne dále

$$\epsilon^u = \frac{1}{kT} \quad (16)$$

a pro dokonalý plyn vychází pro souhrn stavů výraz

$$S = V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}, \quad (17)$$

kde  $k$ ,  $T$  a  $V$  jsou Boltzmannova konstanta, absolutní teplota a objem plynu. Rovnice (14) vyjadřuje pak Maxwellovo rozložení rychlosti.

## 2. Matematická a fyzikální statistika

Úkol fyzikálních statistik, a to klasické statistiky Boltzmannovy i statistik kvantových (Bose—Einsteinovy i Fermi—Diracovy) se liší od úkolu matematické statistiky. Fyzikální statistiky — jak jsme ukázali v čl. 1 pro Boltzmannovu statistiku — hledají rozložení částic ve fázovém prostoru pro thermodynamickou soustavu v rovnovážném stavu, kterému přísluší maximální entropie a tedy také největší thermodynamická pravděpodobnost. Z toho plyne, že rozložení četností odvozené metodou fyzikálních statistik není jediné teoreticky přípustné rozložení, nýbrž jen nejpravděpodobnější rozložení, které se v přírodě vyskytuje nejčastěji. To znamená, že i v limitním případě nekonečně velkého počtu částic mohou se vyskytnout také jiná rozložení méně pravděpodobná než rozložení nejpravděpodobnější.

V matematické statistice se však vychází z jistých předpokladů, které teoreticky vedou k rozložení četností, v němž pravděpodobnosti konvergují s rostoucím počtem členů souboru k určitým jednoznačným hodnotám. Skutečná rozložení pozorovaná v náhodně vybraných souborech s konečným počtem členů mohou se pak odlišovat od limitního rozložení jen statistickými odchylkami podle počtu pravděpodobností.

Z toho je zřejmo, že vytyčení úkolů matematické a fyzikální statistiky i metody jejich řešení jsou různé, a vzniká otázka, je-li možno aplikovat

zásady fyzikální statistiky ve statistice matematické. Při zkoumání této otázky se omezím na nejjednodušší případ, t. j. na klasickou fyzikální statistiku Boltzmannovu a na matematickou statistiku jednorozměrného souboru, v němž četnost je funkcí jediné proměnné. Tak se úvahy Boltzmannovy statistiky podstatně zjednoduší, neboť místo šestiřozměrných buněk fázového prostoru budeme mít jen jednorozměrné „buněk“, které se obvykle nazývají třídní intervaly.

Podle zásad fyzikální statistiky budeme hledat nejpravděpodobnější rozložení četností v jednotlivých intervalech, při čemž ještě můžeme klást další podmínky, na př. ve tvaru rovnic, které vyjadřují stálost některých veličin. Tak v Boltzmannově statistice je třeba přihlížet ke dvěma vedlejšími podmínkám. První z nich (4) vyjadřuje stálost počtu částic (molekul) ve zvolené termodynamické soustavě. Této podmínce odpovídá v matematické statistice předpoklad, že srovnáváme jen soubory stejně početné (o stejném počtu členů). Ve fyzikální statistice se však hledá rovnovážný stav izolované soustavy molekul, z čehož vyplývá druhá vedlejší podmínka (5), vyjadřující stálost celkové energie soustavy.

I tato druhá podmínka má obdobu v matematické statistice. Abychom ji našli, uvažme, že izolovaná soustava molekul v rovnovážném stavu má důležitou vlastnost, že molekuly samy i jejich energie jsou stejnoměrně rozloženy v prostoru. Můžeme říci, že soustava je homogenní, neboť má vesměs stejné molekuly, které ve všech nepříliš malých částech prostoru jsou rozloženy se stejnou hustotou a se stejnou střední energií. Ptejme se nyní, jak bude obecně charakterisován homogenní soubor v matematické statistice. Takový soubor musí zřejmě mít stejné vlastnosti ve všech svých částech, a tedy i ve všech náhodně vybraných souborech, pokud jsou dosti početné. Tyto vlastnosti se dají vystihnout jistými veličinami, jejichž střední hodnoty musí být pro všechny náhodně vybrané soubory stejné.

Podmínky vyjadřující stejnorodost souboru mají tedy v podstatě stejný tvar jako podmínky vyjadřující stálost střední hustoty a střední energie termodynamické soustavy.

Celkem lze říci, že je možno založit matematickou statistiku homogenních souborů na zásadách obdobných zásadám klasické fyzikální statistiky Boltzmannovy. Spokojíme-li se při tom úlohou najít nejpravděpodobnější rozložení četností daného kvantitativního znaku, a víme-li, čím je charakterisována homogennost souboru, můžeme se obejít bez dalších hypotéz a matematických modelů.

### **3. Nejpravděpodobnější rozložení v homogenním souboru**

Hledejme nejpravděpodobnější rozložení četností kvantitativního znaku  $x$  v souboru, který pokládáme za stejnorodý, jestliže pro všechny výběry stej-

ného dosti velkého rozsahu  $N$  má jistá funkce  $u(x)$  stejnou střední hodnotu

$$u = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N u(x_k) = \frac{U}{N}. \quad (18)$$

Rozložení četností v závislosti na  $x$  budeme posuzovat podle počtů  $N_i$  prvků připadajících z celého souboru rozsahu  $N$  na jednotlivé fázové „buňky“, které se v našem případě redukují na intervaly šířky  $\Delta x_i$ , které volíme stejně velké pro všechna  $i = 1, 2, 3, \dots$

Místo podmínek pro maximum pravděpodobnosti rozložení můžeme však podobně jako ve fyzikální statistice hledat podmínky pro maximum „thermodynamické pravděpodobnosti“ (1), která je jí úměrná. Výraz (1) má mít hodnotu největší z hodnot příslušných všem homogenním souborům, které mají stejný rozsah  $N$  a stejnou střední hodnotu  $\bar{u}$  funkce  $u(x)$ . Hledáme tedy podmínky pro maximum výrazu  $W$  s vedlejšími podmínkami

$$N = \text{konst.}, \quad u = \text{konst.} \quad (19)$$

při čemž platí (2) a podle (18)

$$U = Nu = \sum_i N_i u_i, \quad (20)$$

kde  $u_i$  značí hodnotu funkce  $u(x)$  v  $i$ -tém intervalu.

Podle (19)

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \quad \delta U = \sum_i u_i \delta N_i = 0 \quad (4') \quad (5')$$

a ovšem

$$\delta W = 0. \quad (6')$$

Tyto rovnice jsou formálně totožné s rovnicemi (4), (5), (6) Boltzmannovy statistiky a plynou z nich stejným postupem rovnice (8) až (13), v nichž ovšem je třeba nahradit objem fázové buňky  $\Delta\Phi$  šířkou intervalu  $\Delta x$ . Limitním přechodem k spojitému rozložení dostáváme konečně funkci rozložení

$$f(x) = \frac{1}{S} e^{-\gamma u(x)}, \quad (14')$$

kde

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma u(x)} dx. \quad (15')$$

To je obecné řešení předloženého problému. Nejpravděpodobnější rozložení má tvar exponenciální funkce, v níž  $u(x)$  značí jistou funkci kvantitativního znaku, která charakterizuje stejnorodost souboru. Konstanty  $\gamma$  a  $S$  můžeme ovšem určit teprve tehdy, známe-li funkci  $u(x)$ , kterou bychom mohli nazvat *charakteristikou stejnorodosti*.

#### 4. Normální rozložení jako nejpravděpodobnější

Nejpravděpodobnější rozložení bude různé pro různé charakteristiky stejnorodosti. Jakou funkcí je tato charakteristika vyjádřena, záleží na vlastnostech souboru. Její volba musí být ovšem ověřena statistickým šetřením. Při tom lze předpokládat, že jisté skupiny souborů budou mít aspoň zhruba stejné statistické vlastnosti, a že tedy bude možno navrhnout jisté obecněji přijatelné charakteristiky stejnorodosti, vystihující poměry v širších oborech statistických jevů.

Jednou z nejobvyklejších charakteristik statistických souborů je rozptyl (kvadratický)

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (x_k - a)^2, \quad (21)$$

kde  $a$  je modus souboru. Všeobecně se má za to, že rozptyl je u homogenních souborů stejný pro všechny dosti rozsáhlé náhodné výběry. *Pokládáme-li tedy rozptyl za charakteristiku stejnorodosti, můžeme definovat stejnorodý soubor jako soubor se stálým rozptylem.* Pak bude podle (18)

$$u = \sigma^2, \quad U = N\sigma^2 = \sum_{k=1}^N (x_k - a)^2, \quad u(x) = (x - a)^2. \quad (22)$$

Označíme-li pro jednoduchost  $\varepsilon = x - a$ , bude

$$u(\varepsilon) = \varepsilon^2, \quad U = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k^2, \quad u = \frac{U}{N} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \varepsilon_k^2 = \sigma^2 \quad (23)$$

a pak snadno určíme  $S$  i  $\gamma$  v rovnicích (14') a (15').

Především je

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma \varepsilon^2} d\varepsilon = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}, \quad (24)$$

a tedy

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{S} e^{-\gamma \varepsilon^2} = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} e^{-\gamma \varepsilon^2}. \quad (25)$$

Z rovnice (13) plyne vzhledem k (23)

$$\frac{1}{N} \sum_i N_i u_i = \frac{1}{S} \sum_i e^{-\gamma u_i} \Delta x_i, \quad u_i = u$$

a limitním přechodem dostaneme vztah

$$\frac{1}{S} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma^2 \varepsilon^2} d\varepsilon = \sigma^2,$$

z něhož vypočteme  $\gamma$ .

Integrál vlevo má hodnotu

$$\frac{1}{2\gamma^2} \left\{ [Te^{-\varepsilon^2}]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2} \cdot d\varepsilon \right\} = \frac{1}{2\gamma^2},$$

takže

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{1}{2\gamma^2} = \sigma^2$$

a podle (24)

$$\gamma = \frac{1}{2\sigma^2}.$$

Převrácená hodnota multiplikátoru  $\gamma$  je tedy rovna dvojnásobku střední hodnoty charakteristiky stejnorodosti. Je to úplná obdoba fyzikálního významu vztahu (16), neboť  $kT$  je dvojnásobná střední hodnota energie molekul, připadající na jeden stupeň volnosti.

Dosazením do (25) dostaneme konečně nejpravděpodobnější rozložení

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}}.$$

Tím docházíme k tomuto výsledku:

*V homogenních souborech se stálým rozptylem je nejpravděpodobnější normální Laplace-Gaussovo rozložení.*

Normální rozložení není tedy ani v homogenních souborech jediné teoreticky možné rozdělení, ale je to rozložení, s kterým se nejčastěji setkáme.

Závěr, který jsme učinili, je v plném souhlase se statistickým průzkumem rozložení chyb v homogenních řadách měření, t. j. v řadách složených z měření provedených za stejných fyzikálních podmínek: stejnou metodou, stejnými přístroji a týměž pozorovatelem. O tom svědčí statistické vyšetření 14 řad měření, o němž jsem referoval v práci [3], Z tab. III (str. 363 této práce) je zřejmo, že rozložení v 9 z těchto 14 řad můžeme pokládat dosti přibližně za normální, kdežto první dvě řady (č. 1 a 2) mají značně kladný exces a poslední tři řady (č. 12, 13, 14) mají exces záporný. Statisticky zjištěná rozložení chyb v těchto 14 řadách jsou tedy zhruba symetricky seskupena kolem nejpravděpodobnějšího rozložení normálního.

#### LITERATURA

1. Horák Z., Úvod do molekulové a atomové fyziky, SNTL 1956.
2. Joos G., Lehrbuch der theoretischen Physik, 8. vyd., Leipzig 1954.
3. Horák Z., Zobecnění normálního zákona chyb, Čs. Čas. Fys. 3, 1953, 348–365.

Došlo 9. 10. 1956.