

Второе равенство в вышеприведенном уравнении, а именно

$$A_{\text{ср. по времени}} = A_{\text{фазовое среднее}}, \quad (1.15)$$

называется эргодической теоремой. Эта теорема неоднократно рассматривалась как математическая проблема. Существуют, однако, различные мнения по поводу ее физического смысла, т. е. по поводу того, действительно ли она дает должное обоснование принципа равной вероятности.

Конечное отклонение энергии δE . В квантовой механике неопределенность энергии системы связана с длительностью времени наблюдения t :

$$(\delta E)_{\text{из}} \sim \frac{\hbar}{t}; \quad (1.16)$$

здесь \hbar — постоянная Планка. Следовательно, необходимо выбрать $\delta E > (\delta E)_{\text{из}}$.

Величина δE может быть малой, но для системы, имеющей макроскопические размеры, в этом интервале может находиться большое число квантовых состояний, так что статистическое рассмотрение возможно. (Если система с достоверностью находится в определенном квантовом состоянии, то необходимость в статистическом описании отпадает.)

З а м е ч а н и е. Мы видим, что отклонение энергии δE должно быть конечным. Но неопределенность его значения может вызвать беспокойство у некоторых читателей. Можно показать, однако, что величина этого отклонения не влияет на термодинамические свойства макроскопических систем [см. § 6, соотношение (1.27)].

§ 4. Термодинамический вес макроскопического состояния и энтропия

Переменные, определяющие макроскопическое состояние. В качестве переменных, определяющих макроскопическое состояние рассматриваемой системы, можно выбрать энергию E (с отклонением δE), числа N_A, N_B, \dots частиц разного сорта, составляющих систему, объем сосуда V , в который заключена система, а также другие параметры x, \dots , определяющие внешние силы, например напряженность электрического поля, действующего на систему. Гамильтониан \mathcal{H} системы содержит переменные $N_A, N_B, \dots, V, x, \dots$

Термодинамический вес. В квантовой статистической механике полное число $W(E, \delta E, N, V, x)$ возможных квантовых состояний для заданной совокупности значений переменных E (δE), $N_A, N_B, \dots, V, x, \dots$ называется термодинамическим весом рассматриваемого макроскопического состояния системы. Итак,

в квантовомеханическом случае

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \sum_{E < E_f(N, V, x) < E + \delta E} 1. \quad (1.17a)$$

Термодинамический вес в классической статистической механике следует определить как предел значения, полученного в квантовой статистической физике. В классическом случае он равен

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \int_{E < E_f(N, V, x) < E + \delta E} \frac{d\Gamma}{h^{3(N_A + N_B + \dots)} N_A! N_B! \dots} . \quad (1.17b)$$

Выражение для знаменателя, на который делится элемент объема $d\Gamma$ фазового пространства, получено из условия соответствия классического фазового пространства совокупности квантовых состояний (см. § 5).

Статистическое определение энтропии. Энтропия, определяемая соотношением Больцмана

$$S(E, N_A, N_B, \dots, V, x) = k \ln W(E, \delta E, N, V, x), \quad (1.18)$$

называется статистической энтропией. Здесь k — постоянная Больцмана. Чтобы убедиться, что статистическая энтропия эквивалентна термодинамической энтропии, необходимо доказать известное термодинамическое равенство

$$dS(E, N_A, N_B, \dots, V, x) = \frac{1}{T} (dE + p dV - \sum X dx - \sum \mu dN_i). \quad (1.19)$$

Это будет сделано позднее.

З а м е ч а н и е. Величина отклонения энергии δE не влияет на численное значение энтропии S (см. § 6).

§ 5. Число состояний и плотность состояний

Число состояний. Выберем нулевое значение энергии таким образом, чтобы энергетические уровни рассматриваемой системы были неотрицательны:

$$0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3 \dots$$

Число квантовых состояний с энергией, лежащей в интервале от 0 до E , обозначается через $\Omega_0(E, N, V, x)$ и называется числом состояний системы

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \sum_{0 \leq E_1 \leq E} 1. \quad (1.20a)$$