

энтропии для составной системы I+II, т. е.

$$S_{I+II}(E, N, V) = S_I(E_I^*, N_I^*, V_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*), \quad (1.55)$$

где E_I^* и т. д.—наиболее вероятные значения соответствующих величин (те величины, изменение которых при данном типе контакта невозможно, остаются фиксированными). Соотношение (1.55) показывает, что энтропия составной системы равна сумме энтропий подсистем (см. пример 5).

Возрастание энтропии при переходе в новое равновесное состояние. Пусть имеются две отдельные системы I и II с заданным распределением величин (E_I^*, N_I^*, V_I^* ; $E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*$), которое отличается от распределения ($E_I^*, N_I^*, V_I^*; E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*$). Затем между системами устанавливается контакт, в результате чего они оказываются в новом равновесном состоянии. Энтропия всей системы в этом состоянии имеет следующую величину:

$$\begin{aligned} S_{I+II}(E, N, V) &= S_I(E_I^*, N_I^*, V_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*) \geq \\ &\geq S_I(E_I^*, N_I^*, V_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*) = S_{\text{нач.}} \end{aligned} \quad (1.56)$$

Если системы I и II снова изолировать, то у них почти с достоверностью сохранится распределение ($E_I^*, N_I^*, V_I^*; E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*$). Таким образом, получаем

$$S_{\text{нов.}} = S_I(E_I^*, N_I^*, V_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*) \geq S_{\text{нач.}} \quad (1.56')$$

Другими словами, энтропия возрастает в результате установления контакта между системами I и II; она остается постоянной только в том случае, если системы I и II первоначально находились в равновесии друг с другом (а именно если начальное распределение соответствовало наиболее вероятному распределению после установления контакта). Когда две системы изолируются после установления контакта, энтропия их почти с достоверностью оказывается больше того значения, которое она имела до контакта, и системы почти с достоверностью находятся в равновесном состоянии.

§ 10. Основные законы термодинамики

Первый закон термодинамики является, так сказать, самоочевидным следствием динамических законов, из которых вытекает закон сохранения энергии. Внутренняя энергия U системы без учета механической энергии является не чем иным, как энергией E системы и поэтому есть функция состояния.

Энтропия. Согласно определениям (1.27), (1.28), (1.52) и (1.54), энтропия S удовлетворяет соотношению

$$dS = \frac{1}{T} (dE + p dV - \bar{X} dx - \mu dN), \quad (1.57)$$

которое определяет разность энтропий в двух близких равновесных состояниях (E, V, x, N) и $(E + dE, V + dV, x + dx, N + dN)$. Если система совершает квазистатический переход между этими двумя состояниями, то соотношение (1.57) может быть записано в виде

$$dE = -p dV + \bar{X} dx + \mu dN + d'Q, \quad (1.58)$$

где

$$d'Q = T dS \quad (1.59)$$

определяет количество тепла, поступившего в систему из окружающего пространства в течение процесса (первые два члена представляют собой механическую работу, произведенную над системой внешними источниками, третий член есть увеличение энергии вследствие переноса вещества, поэтому последний член должен определять энергию, полученную извне в других формах, а именно в виде потока тепла).

Температура. Температура $T(E)$, определяемая соотношением (1.28), совпадает с термодинамической абсолютной температурой, и соответственно статистическая энтропия совпадает с термодинамической энтропией (отметим, однако, что статистическая энтропия была определена без произвольной аддитивной постоянной). Это следует, во-первых, из того, что $T(E)$, как показывает соотношение (1.47), определяет условие теплового равновесия, а во-вторых, из того, что $T(E)$ представляет собой интегрирующий делитель для дифференциальной формы $d'Q$. Первое обстоятельство является характерным общим свойством температур, а второе согласуется с определением абсолютной температуры, основанным на втором законе термодинамики.

Второй закон термодинамики. В статистической механике этому закону дается вероятностная интерпретация. Если удалить некоторую перегородку, препятствующую взаимному контакту двух систем, и привести их в контакт, то энтропия всей системы почти с достоверностью возрастет [см. (1.56')].

Следовательно, самопроизвольное уменьшение энтропии, противоречащее второму закону термодинамики, в высшей степени маловероятно.

Для любого процесса, в котором рассматриваемая система приводится в контакт с термостатом, с большой вероятностью выполняется условие

$$dS + dS_e > 0. \quad (1.60)$$

Если термостат так велик, что изменение его собственной энтропии можно считать квазистатическим и температуру равной температуре системы, то можно положить $dS_e = -d'Q/T$. Следова-

тельно, увеличение энтропии dS системы и количество тепла $d'Q$, полученного системой в течение процесса, будут почти с достоверностью удовлетворять неравенству

$$T dS \geq d'Q. \quad (1.61)$$

Третий закон термодинамики. Определение энтропии (1.18) носит абсолютный характер. По определению, она всегда неотрицательна ($W > 1$). Для реальных квантовомеханических систем обычно можно предположить существование наименьшего основного состояния. Если плотность системы остается конечной, то при энергии, стремящейся к нашему значению, т. е. к нулю, $\ln \Omega(E)$ будет стремиться к значению, не зависящему от N или V , т. е. от размеров системы. Следовательно, утверждение о том, что $S \rightarrow 0$ (при $E \rightarrow 0$), является следствием квантовомеханического определения (1.18) для реальных физических систем. Однако это не означает, что в реальном эксперименте мы обязательно получим $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Может оказаться, что во время эксперимента не будет достигнуто наименьшее состояние системы, так как движение частиц чрезвычайно замедляется при приближении температуры к нулю. Когда происходит такое замораживание системы, наблюдаемое значение энтропии стремится к ненулевому значению (примером такой системы является стекло).

§ 11. Наиболее вероятное состояние и флуктуации

Вероятность и энтропия. Пусть макроскопическое состояние системы, кроме значений E , N и V , описывается параметрами α ($\alpha_1, \alpha_2, \dots$) и пусть термодинамический вес состояния (E, N, V, α) равен $W(E, N, V, \alpha)$. Тогда вероятность реализации состояния (E, N, V, α) , согласно принципу равной вероятности, равна

$$P(\alpha) = \frac{W(E, N, V, \alpha)}{\sum_{\alpha} W(E, N, V, \alpha)} = C e^{S(E, N, V, \alpha)/k}, \quad (1.62)$$

где

$$S(E, N, V, \alpha) = k \ln W(E, N, V, \alpha) \quad (1.63)$$

— энтропия состояния (E, N, V, α) .

Обычно наиболее вероятное значение α^* и среднее значение $\bar{\alpha}$ величины α совпадают друг с другом, так как вероятность $P(\alpha)$ при $\alpha = \alpha^*$ имеет острый максимум, если система достаточно велика. Наиболее вероятное значение α^* определяется из условия максимума функции $P(\alpha)$, т. е.

$$S(E, N, V, \alpha) = \max, \quad \alpha = \alpha^* \quad (1.64)$$