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

$$T\,dS \geqslant d'Q. \tag{1.61}$$

Третий закон термодинамики. Определение энтропии (1.18) носит абсолютный характер. По определению, она всегда неотрицательна ($W \geqslant 1$). Для реальных квантовомеханических систем обычно можно предположить существование наинизшего основного состояния. Если плотность системы остается конечной, то при энергии, стремящейся к низшему 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 $S \to 0$ (при $E \to 0$), является следствием квантовомеханического определения (1.18) для реальных физических систем. Однако это не означает, что в реальном эксперименте мы обязательно получим $S \to 0$ при $T \to 0$. Может оказаться, что во время эксперимента не будет достигнуто наинизшее 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 ($\alpha_1, \alpha_2, \ldots$) 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

$$P(\alpha) = \frac{W(E, N, V, \alpha)}{\sum\limits_{\alpha} W(E, N, V, \alpha)} = Ce^{S(E, N, V, \alpha)/k}, \tag{1.62}$$

где

$$S(E, N, V, \alpha) = k \ln W(E, N, V, \alpha) \tag{1.63}$$

— 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.

$$S(E, N, V, \alpha) = \max, \qquad \alpha = \alpha^* \tag{1.64}$$

или

$$\frac{\partial S(E, N, V, \alpha_1^*, \alpha_2^*, \ldots)}{\partial \alpha_j^*} = 0, \qquad j = 1, 2, \ldots, m. \tag{1.65}$$

Определение наиболее вероятных значений при наложенных ограничениях. Если переменные $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m$ связаны некоторыми условиями

$$\Phi_n(\alpha_1, \alpha_2, \ldots) = 0, \qquad n = 1, 2, \ldots, r, \tag{1.66}$$

то наиболее вероятные значения α определяются из условий (1.66) и соотношения

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_n \lambda_n \frac{\partial \Phi_n}{\partial \alpha_j} = 0, \qquad j = 1, 2, \ldots, \tag{1.67}$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_r$ — неопределенные множители Лагранжа [1]).

[1]) Для максимума распределения вероятности имеем

$$\delta S = \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial S}{\partial \alpha_j} \delta \alpha_j = 0 \tag{1}$$

при выполнении условий

$$\delta \Phi_k = \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} \delta \alpha_j = 0, \quad k = 1, \ldots, r. \tag{2}$$

Если $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_r$ — произвольно выбранные множители, то, очевидно, должны выполняться следующие уравнения:

$$\delta S + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \delta \Phi_k = \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} \right) \delta \alpha_j = 0. \tag{3}$$

Выберем теперь $\lambda_1, \ldots, \lambda_r$ так, чтобы выполнялись условия

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} = 0, \quad j = 1, \ldots, r. \tag{4}$$

Тогда уравнение (3) сводится к следующему:

$$\sum_{j=r+1}^{m} \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} \right) \delta \alpha_j = 0.$$

Поскольку на $m-r$ переменных из $\alpha_1, \ldots, \alpha_m$ не распространяются ограничения (1.66), вариации $\delta\alpha_{r+1}, \ldots, \delta\alpha_m$ можно считать независимыми, так что должны также выполняться условия

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_{k=1}^{r} \lambda_k \frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_j} = 0, \quad j = r+1, \ldots, m. \tag{5}$$

Уравнения (4) и (5) совместно приводят к уравнениям (1.67). Параметры α и λ определяются из $r+m$ уравнений (1.66) и (1.67).

Флуктуации. Согласно (1.62), величина

$$P(\alpha') = C' \exp\left\{\frac{1}{k}\left[S(E, N, V, \alpha^* + \alpha') - S(E, N, V, \alpha^*)\right]\right\} \quad (1.68)$$

определяет вероятность отклонений параметров α от их наиболее вероятных значений. Если параметры α изменяются непрерывно, формулу (1.68) можно записать в виде

$$P(\alpha_1', \alpha_2', \ldots)\, d\alpha_1' d\alpha_2' \ldots = C' \exp\left\{\frac{1}{2k}\sum \frac{\partial^2 S}{\partial\alpha_i^* \partial\alpha_j^*}\alpha_i\alpha_j\right\} d\alpha_1' d\alpha_2' \ldots . \quad (1.69)$$

Соотношением (1.69) можно пользоваться, если отклонения не очень велики [1]).

§ 12. Каноническое распределение

Каноническое распределение. Если система, имеющая объем V и содержащая N_A, N_B, ... частиц, находится в равновесии с термостатом при температуре T, вероятность ее микроскопических состояний определяется следующими выражениями:

$$Pr(d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N}} \frac{e^{-\beta\mathscr{H}_N} d\Gamma}{Z_N} \text{ (в классическом случае)}, \quad (1.70а)$$

$$Pr(l) \equiv f(l) = \frac{e^{-\beta E_{N,l}}}{Z_N} \text{ (в квантовомеханическом случае)}, \quad (1.70б)$$

где

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

k — постоянная Больцмана, $\mathscr{H}_N$ — гамильтониан системы, $E_{N,l}$ — энергия l-го квантового состояния. Это распределение называется *каноническим распределением*, а ансамбль, определяемый этим распределением,— *каноническим ансамблем.* Рассматриваемая здесь система может быть как малой системой всего лишь с несколькими степенями свободы, так и большой макроскопической системой. Функция Z_N в (1.70а) и (1.70б) определяется следующим образом:

$$Z_N = \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N_A}} \int e^{-\beta\mathscr{H}_N} d\Gamma \text{ (в классическом случае)}, \quad (1.71а)$$

$$Z_N = \sum e^{-\beta E_{N,l}} \text{ (в квантовомеханическом случае)}, \quad (1.71б)$$

[1]) Вообще говоря, существует весовая функция $\omega(\alpha_1', \alpha_2', \ldots)$. Выбор функции ω зависит от природы переменных α. Если они выражаются через динамические переменные (q, p), то явный вид функции ω можно определить, используя принцип равной вероятности.