

энтропия является действительно постоянной, не зависящей не только от температуры системы, но также и от всех других параметров, характеризующих ее состояние (объема, физического и химического состояния системы и т. д.). Эту постоянную можно выбрать за начало отсчета энтропии и написать формулу (24,3) в виде

$$\sigma = \frac{E}{\theta} + \ln Z. \quad (24,8)$$

Преобразуем последнее выражение для энтропии, воспользовавшись тем, что в состоянии статистического равновесия система подавляюще большой промежуток времени будет обладать энергиями  $\varepsilon_i$ , близкими к средней энергии  $\bar{\varepsilon}$ .

Преобразуем функцию состояний системы, учитывая, что заметный вклад в нее вносит только наиболее вероятное состояние с энергией  $\bar{\varepsilon}$ . Мы можем написать

$$Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \approx e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{\theta}} \Omega(\bar{\varepsilon}) = e^{-\frac{E}{\theta}} \Omega(\bar{\varepsilon}). \quad (24,9)$$

При этом в сумме по состояниям мы пренебрегли всеми членами, кроме самого большого.

Подставляя (24,9) в (24,8), находим

$$\sigma = \ln \Omega(\bar{\varepsilon}). \quad (24,10)$$

Энтропия макроскопической квазизамкнутой системы оказывается равной логарифму числа состояний, отвечающему средней энергии системы, т. е. логарифму числа состояний системы, находящейся в состоянии статистического равновесия.

Таким образом, энтропия  $\sigma$  идентична функции  $\sigma$ , введенной нами в § 16 (формула (16,7)). Весьма важным свойством энтропии является ее аддитивность. Энтропия сложной системы, находящейся в равновесии и состоящей из  $n$  подсистем, равна

$$\sigma = \ln \Omega = \ln \prod_n \Omega_n = \sum \ln \Omega_n = \sum \sigma_n. \quad (24,11)$$

Аддитивность энтропии непосредственно следует из ее определения (16,7) или (24,3).

Степень точности утверждения об аддитивности энтропии та же, что и утверждения об аддитивности энергии.

## § 25. Закон возрастания энтропии

В предыдущих параграфах мы рассматривали квазизамкнутую систему, находящуюся в состоянии статистического равновесия или совершающую квазистатистический (обратимый) процесс. При этом мы установили, что ряду макроскопических

понятий — внутренней энергии, работе, количеству тепла может быть дано молекулярное (статистическое) истолкование. К таким понятиям принадлежит и введенная нами макроскопическая величина — энтропия.

Формулы (24,8) и (24,10) позволяют вычислять значение энтропии, но не проливают света на смысл этой величины. Для выяснения молекулярного смысла энтропии следует рассмотреть систему с более простым статистическим поведением, чем квазизамкнутая система, — систему замкнутую. Простота замкнутой системы позволит нам не ограничиваться изучением свойств равновесных систем, но включить в рассмотрение также и системы неравновесные.

Представим себе замкнутую макроскопическую систему как совокупность большого числа частей. Каждая из этих частей имеет размеры, малые по сравнению со всей системой в целом, но содержит еще огромное число частиц и является квазизамкнутой системой. Поскольку наше разбиение является совершенно произвольным, его всегда можно произвести. Предположим, что все части нашей сложной системы пришли в состояние статистического равновесия. Тогда для каждой из них можно написать выражение для энтропии (24,10):

$$\sigma_n = \ln \Omega_n(\bar{e}_n), \quad (25,1)$$

где индекс  $n$  означает номер части.

Мы не будем, однако, предполагать, что имеет место статистическое равновесие между частями системы; например, различные части системы могут иметь разную температуру, хотя в каждой из частей имеет место постоянство своей температуры. Вся замкнутая система, как целое, будет находиться в неравновесном состоянии.

Определим энтропию замкнутой неравновесной системы.

По самому смыслу этого понятия энтропию сложной системы следует считать аддитивно слагающейся из энтропий всех входящих в нее частей, т. е.

$$\sigma = \sum_n \sigma_n. \quad (25,2)$$

Как мы видели выше, формула тривиальна для случая системы, в которой существует равновесие между частями. Она представляет естественное обобщение понятия энтропии на случай неравновесной системы.

Для каждой из частей системы можно представить равновесное значение энтропии по формуле (24,10). Тогда имеем

$$\sigma = \sum \sigma_n = \sum \ln \Omega_n(\bar{e}) = \ln \prod_n \Omega_n(\bar{e}_n) = \ln \Omega, \quad (25,3)$$

где  $\Omega = \prod_{n=1}^N \Omega_n(\bar{e}_n)$  — полное число состояний системы, состоящей из  $N$  независимых частей.

Мы видим, что энтропия замкнутой системы оказывается равной логарифму числа состояний системы. Она может быть при этом не равна логарифму числа состояний  $\Omega(\bar{e})$  всей этой системы в состоянии статистического равновесия (как это всегда имеет место для каждой из ее частей или для всей системы, находящейся в состоянии статистического равновесия).

В рассматриваемой замкнутой системе имеет место закон микроканонического распределения (16,1), связывающий вероятность состояния замкнутой системы с числом ее состояний  $\Omega$ . Выражая  $\Omega$  через  $\omega$ , находим

$$\sigma = \ln \omega + \text{const.} \quad (25,4)$$

Формула (25,4), представляющая основу статистического толкования термодинамики, носит название формулы Больцмана.

Формула Больцмана связывает значение энтропии замкнутой системы с вероятностью ее состояния. Изменение энтропии при переходе замкнутой системы из одного состояния в другое равно

$$\sigma_2 - \sigma_1 = \Delta\sigma = \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}, \quad (25,5)$$

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — вероятности и энтропии первого и второго состояний соответственно.

Иногда энтропию связывают с числом состояний  $\Omega$  не формулой (25,3), а выражением

$$\sigma' = \ln \int_0^E d\Omega, \quad (25,3')$$

где интегрирование ведется по всем энергиям, меньшим  $E$ . Поскольку число состояний  $\Omega(E)$  в макроскопических системах, при  $N \gg 1$ , большая величина, приближенно можно считать

$$\Omega(E) \simeq \int_0^E d\Omega.$$

При этом оба определения (25,3) и (25,3') приводят к одному и тому же значению  $\sigma$ , а именно к среднему значению. Это свойство формулы Больцмана именуют ее нечувствительностью. Формула Больцмана связывает между собой понятия разной физической природы. Энтропия является макроскопической величиной, тогда как вероятность имеет механический и не макроскопический смысл.

Энтропия квазизамкнутой системы может быть выражена через плотность вероятности  $\rho(p, q)$ , входящую в классическое распределение Гиббса (19,4), следующим образом.

Функция  $\rho$  удовлетворяет условию нормирования

$$\int \rho d\Omega = 1.$$

Учитывая, что  $\rho(\varepsilon)$  имеет резкий максимум при  $\varepsilon = \bar{\varepsilon}$ , имеем приближенно

$$\int \rho d\Omega \approx \rho(\bar{\varepsilon}) \Omega(\bar{\varepsilon}) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{\theta}} \Omega(\bar{\varepsilon}) = 1.$$

Поэтому энтропия системы на основании (24,10) равна

$$\sigma = \ln \Omega(\bar{\varepsilon}) = \ln \frac{1}{\rho(\bar{\varepsilon})} = -\ln \rho(\bar{\varepsilon}) = \ln Z + \frac{\bar{\varepsilon}}{\theta}.$$

С другой стороны, можно написать

$$\overline{\ln \frac{1}{\rho(\varepsilon)}} = \int \rho(\varepsilon) \ln \frac{1}{\rho(\varepsilon)} d\Omega = \int \rho(\varepsilon) \left( \ln Z + \frac{\varepsilon}{\theta} \right) d\Omega = \ln Z + \frac{\bar{\varepsilon}}{\theta}.$$

Поэтому для энтропии квазизамкнутой системы  $\sigma$  можно написать в виде

$$\sigma = \overline{\ln \frac{1}{\rho(\varepsilon)}}. \quad (25,6)$$

Эта формула понадобится нам в дальнейшем.

Вернемся к формуле Больцмана (25,4) и посмотрим, как с ее помощью можно установить закономерности изменения во времени состояния замкнутой системы.

Предположим, что первоначально замкнутая система находилась в некотором неравновесном состоянии. Тогда  $\omega_1$  означает вероятность начального неравновесного состояния. По прошествии времени релаксации система перейдет из неравновесного состояния в состояние статистического равновесия. Этот переход происходит благодаря слабому, но всегда существующему взаимодействию между ее частями. Не вдаваясь в рассмотрение того, как именно и за какое время устанавливается равновесие, — это задача физической кинетики, — мы можем утверждать, что этот переход совершается неизбежно во всякой макроскопической системе по прошествии времени релаксации. По определению, вероятность  $\omega_2$  состояния статистического равновесия (в котором макроскопическая система проводит почти все время) имеет максимальное значение, так что  $\omega_2 > \omega_1$ . Из формулы (25,5) следует, что при переходе замкнутой системы из неравновесного состояния в равновесное ее энтропия увеличивается. Таким образом, возрастание энтропии замкну-

той системы оказывается связанным с переходом ее из менее вероятного в более вероятное состояние. Наибольшее значение имеет энтропия системы, находящейся в состоянии полного статистического равновесия. Полученный результат можно сформулировать следующим образом.

Если некоторая замкнутая макроскопическая система первоначально находится в неравновесном состоянии, то вероятность этого состояния и его энтропия не имеют наибольшего возможного значения. Наиболее вероятным будет такое поведение системы, при котором по прошествии времени релаксации она перейдет в наиболее вероятное состояние, энтропия которого максимальна.

Можно показать, что в среднем этот переход совершается монотонно, т. е. что система приходит в состояние статистического равновесия, проходя последовательно ряд все более и более вероятных состояний до тех пор, пока она не достигнет состояния полного равновесия.

При этом энтропия системы постепенно возрастает, достигая максимального значения в наиболее вероятном равновесном состоянии. Таким образом, изменение энтропии во времени происходит так, как это изображено на рис. 42 сплошной (но не пунктирной!) кривой.

Представим себе теперь такой случай, когда замкнутая система в начальный момент уже находилась в состоянии полного статистического равновесия, в котором ее энтропия имеет максимальное значение. Тогда в течение весьма длительного времени, превышающего время релаксации, система будет оставаться в состоянии равновесия, а ее энтропия — сохранять неизменное максимальное значение. В общем случае мы можем сказать, что наиболее вероятным ходом процессов в замкнутой макроскопической системе является такой, при котором ее энтропия возрастает или остается постоянной:

$$\Delta\sigma \geq 0, \quad (25,7)$$

где знак неравенства относится к процессам, приближающим систему к состоянию статистического равновесия, а знак равенства — к процессам, происходящим в системе, уже находящейся в состоянии равновесия.

Мы знаем, однако, что в применении к макроскопическим системам вероятные предсказания имеют практически вполне достоверный характер. Поэтому, оставляя до § 36 вопрос о более полной и глубокой трактовке закона возрастания энтропии, будем учитывать лишь наиболее вероятный ход энтропии и

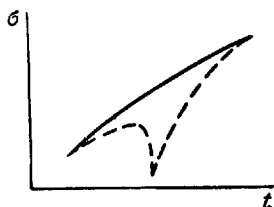


Рис. 42.

считать, что формула (25,7) имеет не вероятностный, а достоверный характер.

Тогда изменение или постоянство энтропии может рассматриваться как критерий необратимости и обратимости процессов, происходящих в замкнутой системе. При необратимых процессах, в ходе которых система приближается к состоянию равновесия, энтропия увеличивается, при обратимых процессах — остается постоянной.

В виде важного примера необратимого процесса, происходящего в замкнутой системе, рассмотрим процесс, возникающий при соприкосновении частей системы, имеющих различные температуры.

Если соприкасаются две части системы, имеющие температуры  $\theta_1$  и  $\theta_2$  (для конкретности будем считать  $\theta_2 > \theta_1$ ), то изменение энтропии замкнутой системы равно

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = \frac{\partial\sigma_1}{\partial E_1} \delta E_1 + \frac{\partial\sigma_2}{\partial E_2} \delta E_2 = \frac{\delta E_1}{\theta_1} + \frac{\delta E_2}{\theta_2} \geq 0.$$

Поскольку система является замкнутой, ее полная энергия сохраняется, так что

$$\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 = 0.$$

Следовательно,

$$\delta\sigma = \delta E_1 \left( \frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right) \geq 0. \quad (25,8)$$

Формула (25,8) показывает, что если  $\theta_2 > \theta_1$ , то из закона возрастания энтропии следует, что  $\delta E_1 \geq 0$ . Это означает, что первая часть, имеющая более низкую температуру, получает энергию от второй части. Иными словами, тепло всегда переходит от более нагретого к менее нагретому телу.

## § 26. Основное термодинамическое неравенство

Естественно прежде всего обобщить полученный нами закон возрастания энтропии на случай незамкнутых систем.

Такое обобщение может быть сделано в случае систем незамкнутых, но теплоизолированных. Под теплоизолированными системами мы будем понимать системы, у которых все взаимодействие с окружающими телами сводится к возможному воздействию на систему внешних полей, т. е. изменению внешних параметров.

Изменение внешних полей, как это было выяснено в § 22, может приводить к изменению энергетических уровней системы (или энергий отдельных частиц в случае газов), но не приводит к изменению распределения вероятностей. Поэтому переход из менее вероятных к более вероятным состояниям в теплоизоли-