

мики, построенной на скоростях звезд и плотности их распределения так же, как обычная термодинамика построена на скоростях молекул и плотности распределения молекул. Однако такое супратермодинамическое равновесие никак не может быть отождествлено с понятием тепловой смерти. Чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить приведенное сопоставление состояния космоса с состоянием воды в стакане. С точки зрения термодинамики любое равновесное состояние возможно, если хотите, назвать состоянием «тепловой смерти вещества». Тем не менее, как нам хорошо известно, молекулы всегда находятся в движении и вечно происходит непрерывная смена событий микромира. Так и для мира в целом состояние супратермодинамического равновесия отнюдь не означало бы тепловой смерти в смысле прекращения движения и эволюции звезд. Напротив, гибель и рождение новых звезд при их соударениях — вечная жизнь космоса — являлись бы необходимой предпосылкой супратермодинамической равновесности мира, подобно тому, как аналогичные явления в микромире поддерживают макрофизическую равновесность.

Итак, воображаемый закон возрастания супраэнтропии вовсе не страшен. Что же касается закона возрастания макроэнтропии, то он предугадывает направление процессов, протекающих в недрах и на поверхности небесных тел и в отдельных более или менее значительных участках мирового пространства, но ничего не может нам сказать о судьбе мира в целом. Для хода супракосмических процессов, в которые вовлечены миллиарды звезд, остается совершенно несущественным, где и когда какая-либо звезда погаснет и где возникнет новая звезда.

Здесь мы имеем аналогию с макрофизическими процессами, ход которых не зависит от того, какой именно из атомов отдаст квант энергии и какой получит. Вообразим, что электрон не является пределом делимости вещества и имеет сложную физическую структуру; вообразим, что существует величина, аналогичная энтропии, определяющая направление процессов, разыгрывающихся в недрах электрона и в той или иной мере отражающихся на жизни атома (микроэнтропия). Поскольку мы заняты изучением макрофизических процессов, нам нет надобности знать, существует или не существует микроэнтропия. Если изолированное тело (скажем, вода в термосе) находится в равновесном состоянии, энтропия (макроэнтропия), достигнув максимума, остается неизменной, но движение молекул будет происходить вечно, и суммарная микроэнтропия, если эта величина существует, может беспредельно возрастать, как беспредельно тянется время.

Точно так же не важно, существует ли величина, определяющая супракосмическое состояние мира (супраэнтропия). Возможно, что эта величина существует; быть может, она стремится к определенному максимуму или вечно остается неизменной, свидетельствуя о некоей равновесности мира. Мир в целом может пребывать в некоем суправывесном состоянии; но движение, возникновение и распад небесных тел будут происходить вечно; вечно будут протекать макрофизические процессы; и, может быть, беспредельно, как время, будет возрастать суммарная макроэнтропия мира.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНТРОПИИ И ДРУГИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

5.7. Вывод формулы для энтропии

Вычисление энтропии тесно связано с вычислением других термодинамических функций: свободной энергии, внутренней энергии, теплоемкости.

Имеются два существенно различных метода вычисления энтропии. Первый метод — это метод экспериментальной термодинамики: вычисле-

ние энтропии по температурному ходу теплоемкости на основе теплового закона Нернста. Тот же прием служит для вычисления внутренней энергии и свободной энергии. Второй метод — это метод статистики: энтропия вычисляется по термодинамической вероятности. Статистика устанавливает также способы вычисления внутренней энергии, теплоемкости и свободной энергии. В настоящее время этот раздел статистической физики, посвященный вычислению энтропии и других термодинамических величин, настолько разросся, что трудно дать обзор хотя бы только главных относящихся к нему вопросов. Но значение статистического метода вычисления энтропии так велико, что в курсе химической термодинамики он должен занять почетное место. Поэтому, не стремясь к универсальности обзора, в двух разделах данной главы, посвященных вычислению энтропии и других термодинамических величин, преимущественное внимание я уделяю статистическому методу.

Как мы видели, имеется несколько принципиально различных определенных термодинамической вероятности. Можно, однако, избрать такой ход рассуждений, который окажется в равной мере пригодным для всех определенных термодинамической вероятности; после того как будут получены нужные формулы, в них можно будет влить или классическое или же квантовое содержание. Пропагандистом такого изложения является Макс Планк. Я следую его примеру.

Будем исходить из больцмановского понимания термодинамической вероятности, однако свяжем это понимание термодинамической вероятности с распределением элементарных частиц не по ячейкам фазового объема, а по энергетическим уровням, оставляя пока открытым вопрос, являются ли эти энергетические уровни классическими или же квантовыми.

Пусть для частиц изучаемой системы имеется возможность занять один из следующих энергетических уровней:

$$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_f.$$

Допустим, что в интересующем нас макросостоянии энергетический уровень ϵ_1 имеет N_1 частиц, энергетический уровень ϵ_2 имеет N_2 частиц и т. д. По Больцману термодинамическая вероятность такого макрораспределения выражается формулой (5.5)

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

Преобразуем эту формулу таким образом, чтобы не иметь дела с малоудобной для расчетов величиной факториалов. Для этого воспользуемся теоремой Стирлинга, согласно которой, если пренебречь множителем, который достаточно близок к единице при больших значениях N ,

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}.$$

Используя это соотношение и учитывая, что сумма частиц во всех энергетических уровнях равна общему числу частиц ($N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$), а также пренебрегая весьма малым по порядку величины, сравнительно с другими множителями, фактором

$$\frac{\sqrt{2\pi N}}{\sqrt{2\pi N_1} \sqrt{2\pi N_2} \dots}$$

мы получаем

$$W = \frac{1}{\left(\frac{N_1}{N}\right)^{N_1} \left(\frac{N_2}{N}\right)^{N_2} \left(\frac{N_3}{N}\right)^{N_3} \dots} \quad (5.12)$$

Таким образом, в формулу введены дроби N_1/N , N_2/N и т. д., которые равны относительной доле частиц, находящихся на первом, на втором и т. д. энергетических уровнях. Подставив (5.12) в (3.23), находим

$$S = -k \sum N_i \ln \frac{N_i}{N}, \quad (5.13)$$

или, если под S мы будем понимать энтропию одного моля вещества, то

$$S = -R \sum \left(\frac{N_i}{N} \right) \ln \left(\frac{N_i}{N} \right). \quad (5.13')$$

Эти уравнения пригодны для любого макрораспределения, как для термодинамически равновесного, так и для неравновесного. Здесь числа N_1/N , N_2/N и т. д. никаким условием (кроме условия, что $\sum N_i = N$) не связаны.

5.8. Вывод e -теоремы Больцмана

Нас специально интересует случай, когда система пребывает в термодинамическом равновесии. Таким образом, ближайшей задачей является внесение дополнительных условий в полученное уравнение. Мы должны выделить те макросостояния, которые отвечают термодинамическому равновесию. Как это сделать?

Мы должны исходить из того положения, что *в состоянии равновесия термодинамическая вероятность и энтропия максимальны*. Говоря менее кратко, эти величины при неизменности термодинамических параметров, характеризующих рассматриваемое равновесное макросостояние, в частности при заданной энергии, приобретают наибольшее значение, если рассматривать их изменяемость в зависимости от различных распределений частиц по энергетическим уровням. Итак, нужно найти максимум энтропии, стесненный следующими условиями: во-первых, тем условием, что общее число частиц остается без изменения:

$$\sum N_i = N = \text{const}, \quad \sum \delta \left(\frac{N_i}{N} \right) = 0, \quad (5.14)$$

и, во-вторых, условием, что энергия системы тоже остается неизменной:

$$\sum \varepsilon_i N_i = U = \text{const}, \quad \sum \varepsilon_i \delta \left(\frac{N_i}{N} \right) = 0. \quad (5.15)$$

Как известно, максимум энтропии имеет место, когда равна нулю вариация от энтропии. Поэтому продифференцировав написанное выше уравнение и приравняв результат дифференцирования нулю, получим

$$\sum \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) \delta \left(\frac{N_i}{N} \right) + \sum \delta \left(\frac{N_i}{N} \right) = 0. \quad (5.16)$$

Чтобы совместить эти три условия максимума энтропии, первое уравнение умножим на некоторый постоянный множитель λ , второе — на некоторый постоянный множитель β и сложим все три уравнения:

$$\sum \left(\ln \frac{N_i}{N} + 1 + \lambda + \beta \varepsilon_i \right) \delta \left(\frac{N_i}{N} \right) = 0. \quad (5.17)$$

Что касается множителей λ и β , то их мы считаем постоянными в том смысле, что они не зависят от изменения распределения частиц по энергетическим уровням, но они могут зависеть от температуры, энергии, объема, т. е. от тех величин, которые при указанном варьировании сами считаются неизменными.