

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.

Мы вправе считать все вариации от чисел распределения независимыми друг от друга. Например, все вариации от чисел распределения, кроме одной, мы вправе положить равными нулю; тогда (5.17) сведется к условию, что выражение в скобках равно нулю при этой единственной отличной от нуля вариации. Но так как любая вариация может быть избрана в качестве этой единственной отличной от нуля, то, стало быть, для всех чисел распределения сумма членов, заключенных в скобки, равна нулю.

Таким образом, условие термодинамической равновесности состояния сводится к совокупности уравнений типа

$$\ln \frac{N_i}{N} + 1 + \lambda + \beta \epsilon_i = 0, \quad (5.18)$$

причем получается столько таких соотношений, каково число энергетических уровней.

Чтобы не расходиться с общепринятыми в статистике обозначениями, постоянную величину $(1 + \lambda)$ обозначим через $-\ln \alpha$:

$$\ln \frac{N_i}{N} = \ln \alpha - \beta \epsilon_i. \quad (5.18')$$

Каждое из уравнений вида (5.18') определяет число частиц на соответствующем энергетическом уровне при термодинамическом равновесии. Однако нужно еще расшифровать смысл констант, входящих в эти уравнения. Легко видеть, прежде всего, что при потенцировании какого-либо из этих уравнений мы получаем не что иное, как известную *e-теорему Больцмана*

$$N_i = N \alpha e^{-\beta \epsilon_i}. \quad (5.19)$$

Итак, число частиц, находящихся на том или ином энергетическом уровне, при термодинамическом равновесии зависит от энергии этого уровня по показательному закону, в который входят два параметра: α и β . Чтобы их определить, поступим следующим образом: подставим (5.19) в (5.13) и воспользуемся соотношением $\partial S / \partial U = 1/T$; тогда, если ограничиться рассмотрением идеального газа, получим

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (5.20)$$

Величину kT , т. е. величину, обратную параметру β , называют *модулем распределения*.

5.9. Сумма состояний и формулы, выражающие энтропию и свободную энергию через сумму состояний]

В особенности интересен и важен физический смысл константы α . Ее легко определить следующим путем: просуммируем в (5.19) числа распределения для всех энергетических уровней. Тогда получим

$$1 = \alpha \sum e^{-\beta \epsilon_i},$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}}. \quad (5.21)$$