А.Б. Сотский

О СООТВЕТСТВИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ЭНТРОПИИ БОЛЬЦМАНА И ГИББСА

В классических учебниках по статистической физике используются два разных определения энтропии системы:

$$S = k \ln W \tag{1}$$

(определение Больцмана-Планка) и

$$S = -k\overline{\ln w} \tag{2}$$

(определение Гиббса). Здесь k – постоянная Больцмана, W – термодинамическая вероятность состояния, $\overline{\ln w}$ – средний логарифм математической вероятности состояния. Определение (1) принято, например, в [1, 3, 5], а определение (2) – в [2, 4], при этом корреляция выражений (1) и (2) детально не обсуждается. Это вызывает определенные трудности при изучении предмета у студентов. В настоящем докладе устанавливается соответствие выражений (1) и (2).

Последовательное обоснование формулы (2) дано в [2]. Здесь, исходя из классического канонического распределения Гиббса, получены основное равенство термодинамики, закон Менделеева-Клапейрона и, как следствие, конкретизировано значение постоянной k в (2). Выражение же (1) принимается в [1, 3, 5] как постулат. Таким образом, в качестве исходного естественно использовать определение (2) с последующим выводом из него (1).

Для реализации этой программы рассмотрим некоторую равновесную систему в термостате. Согласно [2], ее энтропия может быть взята в виде

$$S = -k \int_{(X)} w(X) \ln[w(X) h^{3N}] dX, \tag{3}$$

где $w(X)$ – плотность вероятности изображающего вектора в фазовом Г-пространстве, h – постоянная Планка, N – число частиц в системе. В квазиклассическом приближении функцию $w(X)$ можно считать пренебрежимо мало изменяющейся в пределах элементарной ячейки Г-пространства объема h^{3N}. В этом случае интеграл в (3) может быть заменен квадратурной формулой

$$S = -k \sum_n w(X_n) h^{3N} \ln[w(X_n) h^{3N}] = -k \sum_n w_n \ln w_n = -k \overline{\ln w}, \tag{4}$$

где w_n – вероятность пребывания системы в n-ом квантовом состоянии.

Воспользовавшись известным постулатом о независимости свойств системы от конкретного вида окружающего ее термостата [2, 3], выберем в качестве последнего ансамбль L систем, тождественных данной, и устремим $L \to \infty$. В дальнейшем данный ансамбль будем называть адиабатом, считая фиксированной его полную энергию E. Обозначим через $M(i)$ число систем в адиабате, находящихся в i-ом квантовом состоянии. Макроскопическим, или макросостоянием, адиабата назовем вектор $Y(M(0), M(1), \ldots)$, размерность которого равна числу возможных квантовых состояний системы. Данный вектор, полностью определяющий термодинамическое состояние адиабата, может быть реализован множеством физически различных способов, отличающихся друг от друга перестановками систем, находящихся в различных квантовых состояниях [3]. Эти способы назовем микросостояниями адиабата и обозначим их число через W. Согласно [3],

$$W = \frac{L!}{\prod_i M(i)!}.$$

Если адиабат находится в некотором макросостоянии, то в силу идентичности заполняющих его систем

$$w_n = \frac{M(n)}{L} \quad . \tag{5}$$

Подставив (5) в (4) и воспользовавшись формулой Стирлинга, находим

$$S = \frac{k}{L}[L\ln L - \sum_i M(i)\ln M(i)] = \frac{k}{L}\ln\left[\frac{L!}{\prod_i M(i)!}\right] = \frac{k}{L}\ln W \, . \tag{6}$$

Отсюда, учитывая аддитивность энтропии, для энтропии всего адиабата получаем выражение (1).

Таким образом, формулы (1) и (2) определяют энтропию физически различных систем. Определение (1) относится к системе с фиксированной энергией, а выражение (2) – к системе с фиксированной температурой. Статистические свойства таких систем описываются микроканоническим и каноническим распределениями Гиббса, соответственно [1 – 5].

В заключение заметим, что в представленных выкладках явно не использовано условие постоянства E. Тем не менее, оно является необходимым, поскольку лишь при его выполнении вероятности w_n подчиняются каноническому распределению Гиббса, из которого вытекают исходные выражения (3) и (4) [2]. Отметим еще, что проведенное рассмотрение относилось к равновесным системам. Формулы же (1) и (2) применяются и к неравновесным системам [1 – 5]. Такое обобщение следует расценивать как постулат. О его эффективности свидетельствует, в частности, теория флуктуаций основных термодинамических параметров [5].

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика.– М.: Наука, 1964.

2. Терлецкий Я.П. Статистическая физика.– М.: Высшая школа, 1966.

3. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика и статистическая физика. –М.: Наука, 1972. – 400 с.

4. Васильев А.М. Введение в статистическую физику. – М.: Высшая школа, 1980. – 271 с.

5. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. – М.: Наука, 1973. – 423 с.