

Глава 2

Идеализированные ситуации

При выяснении физических законов термодинамических систем исключительную роль играют идеализированные модели, одной из которых является идеальный газ, рассматриваемый как совокупность слабо взаимодействующих частиц. Как идеальный газ рассматривают не только классический молекулярный газ, история изучения которого описана Трусделлом (Truesdell, 1980), но также электроны в металлах, квазичастицы в твёрдых телах (см., например, Ландау и Лифшиц, 1976) и даже сообществ индивидуумов (см. главу 8). На примере идеального газа было показано, что свойства системы не сводятся к сумме характеристик отдельных составляющих, появляются новые характеристики системы как целого. Для термодинамических систем - это энтропия, которая контролирует макроскопические изменения системы. Молекулярная интерпретация энтропии была установлена Больцманом (1887), и это явилось революцией в описании свойств термодинамических систем.

2.1 Термодинамика идеального газа

Предполагаем, что термодинамическая система, состоит из (числа молей) N частиц, находящихся при температуре T в некотором объёме V ; последняя величина является единственной определяющей переменной в этом случае. При изменении объёма, в соответствии с соотношением (1.7), система выполняет работу

$$\Delta A = p dV, \quad p = p(T, V) \quad (2.1)$$

Для классического идеального газа зависимость давления p от температуры и объёма – уравнение состояния – устанавливается эмпирически

$$p = T \frac{N}{V} \quad (2.2)$$

Другим эмпирическим соотношением является зависимость внутренней энергии от температуры – эмпирический закон равномерного распределения внутренней энергии по степеням свободы

$$E(S, V) = \frac{3}{2} N T, \quad (2.3)$$

где температуру T следует рассматривать как функция энтропии S и объёма V . Число частиц N рассматривается как параметр.

2.1.1 Термодинамические функции

Далее, мы можем воспользоваться известными (см. главу 1) термодинамическими соотношениями

$$E = F + T S, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

для того, чтобы определить свободную энергию F , как функцию температуры и объёма. Действительно записанные соотношения позволяют сформулировать уравнение

$$\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{1}{T} F = -\frac{3}{2} N$$

Это уравнение имеет решение

$$F(T, V) = -\frac{3}{2} N T (\ln T + C(V)). \quad (2.4)$$

Чтобы определить неизвестную функцию $C(V)$, дифференцируем соотношение (2.4) по объёму и сравниваем полученный результат с соотношением (2.2), что определяет дифференциальное уравнение для функции $C(V)$. Решение уравнения позволяет записать выражение для свободной энергии с точностью до некоторой постоянной C

$$F(T, V) = -N T \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln C \right).$$

Принимая во внимание, что постоянная C может зависеть лишь от числа частиц N , как от параметра системы, выражение для свободной энергии в более компактном виде может быть переписана следующим образом

$$F(T, V) = NT \left[\zeta - \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right) \right] \quad (2.5)$$

Здесь принято во внимание также то обстоятельство, что свободная энергия системы при одновременном пропорциональном увеличении переменных V и N должна увеличиться в N раз.

Производная выражения (2.5) по температуре определяет выражение для энтропии

$$S(T, V) = N \left[\frac{3}{2} + \zeta + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right) \right] \quad (2.6)$$

Рассматривая энтропию как функцию числа частиц, по соотношению (1.14) находим выражение для химического потенциала

$$\mu(T, V, N) = T \frac{\partial S}{\partial N} = T \left[\frac{1}{2} + \zeta + \ln \left(T^{\frac{1}{2}} \frac{V}{N} \right) \right] \quad (2.7)$$

Теперь, используя формулы (1.5) и (1.6), может быть определена внутренняя энергия как функция энтропии и объёма

$$E(S, V) = \frac{3}{2} NT, \quad T = \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{N} - 1 \right) \quad (2.8)$$

Формула (1.19) также может служить для вычисления химического потенциала, но при этом следует число частиц в определении внутренней энергии (2.7) рассматривать как постоянный параметр.

2.1.2 Энтропия составной системы

Рассмотрим контейнер, разделённый условной перегородкой на два равных отделения объёмом V каждый, как показано на Рис. 2.1. Система содержит $2N$ частиц идеального газа, причём каждое из отделений может содержать различное количество частиц.

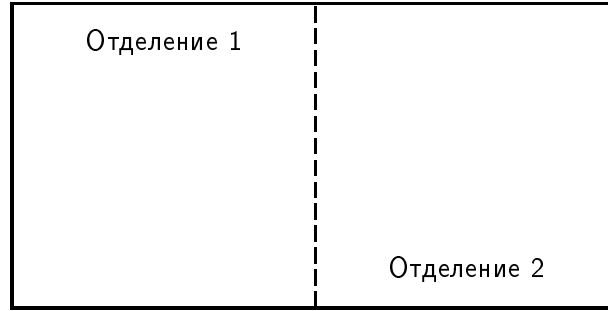


Рисунок 2.1 Схема составной системы

Отделения разделены условной перегородкой, которая необходима для того, чтобы установить начальное состояние системы.

При отсутствии перегородки между подсистемами, в контейнере устанавливается равновесие и по формуле (2.6) выражение для энтропии системы имеет вид

$$S_0 = 2N \left[\frac{3}{2} + \zeta + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right) \right] \quad (2.9)$$

При наличии перегородки каждая из подсистем может содержать различное число частиц, N_1 и N_2 , и подсистемы имеют различное значение энтропии

$$S_1 = N_1 \left[\frac{3}{2} + \zeta + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N_1} \right) \right]$$

$$S_2 = N_2 \left[\frac{3}{2} + \zeta + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N_2} \right) \right]$$

Энтропия составной системы является суммой выражений для каждой из подсистем

$$S_{1+2} = S_1 + S_2.$$

Удобно ввести меру отклонения системы от равновесия

$$N_1 = N(1 + \xi), \quad N_2 = N(1 - \xi). \quad (2.10)$$

Рассматривая малые отклонения, находим выражение для энтропии составной системы

$$S_{1+2} = S_0 - N\xi^2 \quad (2.11)$$

При стремлении к равновесию параметр неравновесия ξ стремится к нулю, в энтропия стремятся к своему равновесному значению (2.9).

Интересная ситуация возникает при анализе смешения идеальных газов различной природы. Можно предположить, что первоначально отделения содержат одинаковое количество частиц газов, которые в рассматриваемой модели различаются значениями постоянной ζ , так что энтропия каждой из подсистем может быть представлена следующим образом

$$\begin{aligned} S_1 &= N \left[\frac{3}{2} + \zeta_1 + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right) \right] \\ S_2 &= N \left[\frac{3}{2} + \zeta_2 + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right) \right] \end{aligned}$$

При ликвидации перегородки система явно находится в неравновесном состоянии, и каждый газ начинает распространяться по всему объёму, до достижения равномерного распределения. В равновесной ситуации парциальные энтропии газов записываются как

$$\begin{aligned} S_1 &= N \left[\frac{3}{2} + \zeta_1 + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{2V}{N} \right) \right] \\ S_2 &= N \left[\frac{3}{2} + \zeta_2 + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{2V}{N} \right) \right]. \end{aligned}$$

Энтропия составной системы в равновесной ситуации представляется как сумма парциальных энтропий

$$S_{1+2} = 2N \left[\frac{3}{2} + \zeta + \ln \left(T^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \right) + \ln 2 \right], \quad \zeta = \frac{1}{2}(\zeta_1 + \zeta_2) \quad (2.12)$$

Энтропия системы при переходе от неравновесной к равновесной ситуации увеличилась на $2 \ln 2N$, но... Представим, что в первоначальной ситуации газ в обеих частях системы был одинаков. Тогда исходное, якобы неравновесное состояние неотлично от равновесного, энтропия которого определяется выражением (2.9). Однако при рассуждениях с подсистемами различных газов получается другое выражение (2.12). Откуда возникло дополнительное слагаемое? Этот парадокс был отмечен ещё Гиббсом.

2.2 Микроскопическая интерпретация идеальных газов

В основании микроскопического, статистического описания идеальных газов, восходящего к работам Максвелла (Maxwell, 1871) и Больцмана (Boltzman, 1887), лежит представление о том, что система является собранием частиц, каждую из которых можно рассматривать индивидуально и описывать классической или квантовой механикой.

Полагаем далее, что система описывается классической механикой, согласно законам которой состояние движения любой частицы может быть задано значениями координат и импульсов $r_1, r_2, r_3, p_1, p_2, p_3$. Каждой частице может быть приписана скалярная характеристика – энергия, которая, меняется из-за столкновений частиц, но, однако, в каждый момент времени частицы можно рассматривать как невзаимодействующие, так что энергия системы, оказывается равной сумме 'кинетических' энергий отдельных частиц.

2.2.1 Фазовое пространство

Совокупность всех допустимых значений координат и импульсов $r_1, r_2, r_3, p_1, p_2, p_3$ образуют *фазовое пространство частицы*, которое может быть неограниченным, если координаты и(или) импульсы частиц принимают неограниченные значения. Можно предположить, что на систему наложены некоторые ограничения. Например, система может быть заключена в определенном объеме или энергия системы должна оставаться постоянной. В этом случае фазовое пространство оказывается ограниченным.

Фазовое пространство может быть разделено на ячейки. Каждой ячейке может быть приписан индекс \mathbf{r}, \mathbf{p} , который указывает на ячейку, объём которой в многомерном пространстве расположен между значениями переменных $r_1, r_2, r_3, p_1, p_2, p_3$ и $r_1 + \Delta r_1, r_2 + \Delta r_2, r_3 + \Delta r_3, p_1 + \Delta p_1, p_2 + \Delta p_2, p_3 + \Delta p_3$. Каждая из ячеек имеет объём $\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{p}$.

В каждый момент времени каждая частица имеет определенные значения координат и импульса, так что каждая частица из общего числа N попадает в одну из ячеек. Каждая ячейка содержит некоторое число частиц $\Delta \mathbf{r}, \mathbf{p} N$, где индекс обозначает ячейку с координатами \mathbf{r}, \mathbf{p} . Аналогично, можно рассматривать $\Delta \mathbf{r} N$, число частиц с любыми значениями импульсов, но со значениями координат между r_1, r_2, r_3 and $r_1 + \Delta r_1, r_2 + \Delta r_2, r_3 +$

Δr_3 , или $\Delta \mathbf{p} N$, число частиц с любыми значениями координат, но со значениями импульсов между p_1, p_2, p_3 and $p_1 + \Delta p_1, p_2 + \Delta p_2, p_3 + \Delta p_3$. Чтобы определить эти величины, следует, очевидно, просуммировать все числа частиц при заданных значениях координат или импульсов

$$\Delta_{\mathbf{r}} N = \sum_{\mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} N, \quad \Delta_{\mathbf{p}} N = \sum_{\mathbf{r}} \Delta_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} N. \quad (2.13)$$

Если числа частиц в каждой ячейке заданы, очевидно, общее количество частиц и полная энергия системы могут быть записаны как

$$N = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} \Delta_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} N, \quad E = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \Delta_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} N, \quad (2.14)$$

где энергия отдельной частицы $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, вообще говоря, является функцией координат и импульсов. Для изолированной системы величины (2.14) постоянны. Для закрытой системы, энергия не является постоянной, для открытой системы и энергия и число частицы могут меняться.

При заданном общем числе частиц N в системе распределение частиц по ячейкам может быть различным. В каждый данный момент времени система имеет определенное распределение частиц по ячейкам, о чём говорят как о *микросостоянии системы*, соответствующему макросостоянию с заданными значениями N и E . однако, как мы уже знаем, этих величин недостаточно для полного описания термодинамической системы. Как интерпретировать энтропию?

2.2.2 Число микросостояний системы

Рассмотрим замкнутую систему с определённым числом частиц N , находящихся в заданном объёме V , но не имеющую постоянного значения энергии. Чтобы подсчитать число микросостояний системы, удобно перенумеровать все ячейки и рассмотреть распределение общего количества N частиц по ячейкам. Можно предполагать, что определенное число частиц занимает каждую ячейку, так что имеем ряд *чисел заполнения*

$$N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots,$$

причём общее количество частиц системы задано

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha} = N. \quad (2.15)$$

Такой приём годен при любом определении фазового пространства, но для определённости мы будем рассматривать пространственный объём, разбитый на ячейки.

Число микросостояний Ω при заданных произвольных числах заполнения ячеек может быть оценено как

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots, N_\alpha! \dots}. \quad (2.16)$$

Чтобы выяснить характер зависимости числа микросостояний от распределения частиц по ячейкам, рассмотрим изменение одного из чисел, например, N_α . Поскольку общее число частиц, по предположению, неизменно, изменение одного из чисел заполнения связано с изменениями других, предположим, числа N_γ . При изменении распределения частиц по объёму, энергия системы и общее число частиц не меняется, так что тому же макросостоянию с заданными значениями N и соответствует микросостояние с новыми числами заполнения, при этом число микросостояний определяется как

$$\Omega(N_1, N_2, \dots, N_\alpha + \Delta N, \dots, N_\gamma - \Delta N, \dots) = \frac{N!}{N_1! \dots (N_\alpha + \Delta N)! \dots (N_\gamma - \Delta N)! \dots}.$$

Числа заполнения изменяются на целое положительное число ΔN , причём, очевидно, могут быть записаны соотношения

$$\begin{aligned} (N_\alpha + \Delta N)! &= (N_\alpha + \Delta N)(N_\alpha + \Delta N - 1) \dots (N_\alpha + 1) N_\alpha! \\ (N_\gamma - \Delta N)! &= \frac{N_\gamma!}{N_\gamma(N_\gamma - 1) \dots (N_\gamma - \Delta N + 2)(N_\gamma - \Delta N + 1)} \end{aligned}$$

Записанные формулы позволяют установить связь между числами микросостояний для двух случаев

$$\begin{aligned} \Omega(N_1, N_2, \dots, N_\alpha + \Delta N, \dots, N_\gamma - \Delta N, \dots) & \quad (2.17) \\ &= \frac{N_\gamma(N_\gamma - 1) \dots (N_\gamma - \Delta N + 2)(N_\gamma - \Delta N + 1)}{(N_\alpha + \Delta N)(N_\alpha + \Delta N - 1) \dots (N_\alpha + 1)} \Omega(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots) \end{aligned}$$

При произвольных значениях чисел заполнения N_α и N_γ множитель в последнем уравнении может быть как больше, так и меньше единицы, однако можно заметить, что при $N_\alpha = N_\gamma$ множитель принимает значения меньше единицы при любом ΔN . Это означает, что в этом случае при

перемещении частиц из одной ячейки в другую число микросостояний уменьшается. Несложные рассуждения убеждают нас, что состояние, в котором все ячейки содержат одинаковое число частиц является уникальным состоянием с наибольшим значением числа микросостояний. Любое нетривиальное перемещение частиц между ячейками приводит к уменьшению числа состояний.

2.2.3 Термодинамические функции

Рассматривая систему с определённым числом частиц N , находящихся в заданном объёме V , можно предположить, что все микросостояния системы, которые являются различными реализациями одной и той же самой макроситуации, эквивалентны друг другу, так что вероятность того, что система находится в состоянии с фиксированными числами заполнения каждой ячейки может быть записана как

$$W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots) = \frac{\Omega(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots)}{\Omega(N, V)}, \quad (2.18)$$

где $\Omega(N, V)$ – общее количество микросостояний системы, которое, естественно, вычисляется как

$$\Omega(N, V) = \sum_{N_1, N_2, \dots} \Omega(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots). \quad (2.19)$$

Функция (2.18) позволяет вычислить средние числа частиц в ячейке

$$\bar{N}_\gamma(N, V) = \sum_{N_1, N_2, \dots} N_\gamma W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots) \quad (2.20)$$

и среднее значение энергии системы

$$E(N, V) = \sum_{N_1, N_2, \dots} (\varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2 + \dots + \varepsilon_\alpha N_\alpha) W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots) = \sum_{\alpha=1, 2, \dots} \varepsilon_\alpha \bar{N}_\alpha. \quad (2.21)$$

Для изолированной системы энергия не зависит от времени. Для закрытой системы, энергия не является постоянной, для открытой системы и энергия и число частицы не постоянны.

2.2.4 Энтропия и температура

Мы продолжаем рассмотрение замкнутой системы с определённым числом частиц N , находящихся в заданном объёме V , но не имеющую постоянного значения энергии. Важнейшей термодинамической характеристикой является энтропия S , о которой известно, что она имеет наибольшее значение в равновесном состоянии. По-видимому, Больцману первому пришла мысль сопоставить энтропию с числом микросостояний системы и записать монотонную функцию

$$S = S(\Omega).$$

При этом состояние с одинаковым числом частиц в ячейках (равнораспределённое) сопоставляется с равновесным термодинамическим состоянием, а само число микросостояний с термодинамической функцией энтропией.

Поскольку энтропия является аддитивной функцией, а при объединении двух систем общее число микросостояний составной системы является произведением чисел микросостояний систем, то Больцман предположил, что энтропия системы является логарифмической функцией числа микросостояний и при заданном распределении частиц по ячейкам может быть записана как

$$S(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots) = \ln \Omega(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots) \quad (2.22)$$

При использовании энергетической меры температуры энтропия рассматривается как безразмерная величина (Ландау и Лифшиц, 1976), а возможный коэффициент пропорциональности опущен, как несущественный при определении энтропии.

Среднее значение энтропии определяем при использовании функции вероятности (2.18)

$$S(N, V) = \sum_{N_1, N_2, \dots} \ln \Omega(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots) W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots). \quad (2.23)$$

Выражения для энтропии (2.22) и (2.23) справедливы как для равновесного, так и для неравновесного случаев. Можно в этих формулах выделить равновесное состояние, которое определяется как состояние, в котором средние значения чисел заполнения во всех ячейках одинаковы. С учётом того, что числа микросостояний в равновесном и неравновесном состояниях

связаны формулой вида (2.17), формулу для энтропии (2.23) можно представить в виде

$$S(N, V, \xi) = S_0(N, V) + \sum_{N_1, N_2, \dots} \ln f(\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_\alpha, \dots) W(N_1, N_2, N_3, \dots, N_\alpha, \dots), \quad (2.24)$$

где ΔN_α представляют отклонение точных чисел заполнения от их равновесных значений. Могут также быть введены, как внутренние переменные системы, отклонения средних чисел заполнения (2.20) от их равновесных значений

$$\xi_\gamma = \bar{N}_\gamma - \bar{N}_\gamma^0.$$

Очевидно, при заданном числе частиц отклонения от равновесных значений не являются независимыми, и число внутренних переменных не превышает числа ячеек, а, как правило, много меньше этого числа.

Таким образом, энтропия может быть представлена как функции числа частиц, объёма и набора внутренних переменных. Теперь по соотношениям (1.29) мы определяем температуру, как для равновесных, так и неравновесных состояний

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \quad (2.25)$$

и можем определить остальные термодинамические функции.

2.3 Функции распределения

При рассмотрении фазового пространства системы в разделе 2.2.1 для того, чтобы избежать бесконечного числа микросостояний, были введены ячейки произвольного конечного объёма. Можно исключить произвольный размер ячейки, если ввести плотность распределения частиц или функцию распределения

$$\Delta_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} N = n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{p}. \quad (2.26)$$

Очевидно, что в соответствии с формулами (2.13) могут быть введены частные функции распределения: функция пространственного распределения частиц и функция распределения частиц по импульсам, соответственно

$$n(\mathbf{r}, t) = \int n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}, \quad n(\mathbf{p}, t) = \int n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}.$$

2.3.1 Равновесная функция распределения

В соответствии с формулами (2.14) число частиц и энергия системы могут быть записаны как

$$N = \int n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (2.27)$$

$$E = \int n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (2.28)$$

При сравнении последнего соотношения с выражением (2.21) можно заметить, что функция распределения является точечным аналогом среднего числа заполнения ячейки.

Несколько сложнее оказывается ситуация с выражением для энтропии, которая ранее была определена формулами (2.23) и (2.24). При некотором усилии воображения энтропию можно записать как среднее логарифма функции распределения

$$S = - \int n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \ln n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (2.29)$$

Однако это выражение не следует непосредственно откуда-либо, и Больцман специально доказывал (H-теорему Больцмана), что свойства этой величины соответствуют свойствам энтропии, для чего он сформулировал и рассмотрел динамическое уравнение для функции распределения.

Функция распределения для равновесной ситуации может быть найдена из условия, что в равновесии энтропия (2.29) принимает наибольшее значение при сохранении значений (2.27) и (2.28) постоянными. Следуя известному методу неопределённых коэффициентов Лагранжа, находим максимум выражения

$$S + \alpha N + \beta E.$$

Выполняя операции дифференцирования и разрешая получившееся уравнение, находим

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \exp[\alpha + \beta \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \quad (2.30)$$

С учётом найденной функции распределения выражение для энтропии (2.29) может быть переписано как

$$S = -\alpha N - \beta E \quad (2.31)$$

Теперь по формуле (1.29) или (2.25) определяем смысл постоянной β через температуру T

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} = -\frac{1}{\beta}.$$

что позволяет записать

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{T}\right). \quad (2.32)$$

Выражение представляет знаменитое распределение Максвелла-Больцмана. В частном случае движения свободных частиц мы получаем распределение Максвелла по скоростям частиц

$$n(\mathbf{v}) = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right).$$

2.3.2 Кинетическое уравнение

Система, которую мы рассматриваем, представляет совокупность частиц, которые большее время движутся свободно, взаимодействуя с другими частицами лишь при непосредственных столкновениях. Если отвлечься от столкновений, то функция распределения частиц, очевидно, не будет меняться, то есть полная производная функции равна нулю

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{p_i}{m} \frac{\partial n}{\partial r_i} + F_i \frac{\partial n}{\partial p_i} = 0 \quad (2.33)$$

Здесь мы допускаем, что частицы движутся в поле сил \mathbf{F} .

Столкновения частиц приводят к перераспределению значений импульсов частиц: две частицы с импульсами \mathbf{p} и \mathbf{p}' , сталкиваясь, приобретают новые значения $\tilde{\mathbf{p}}$ и $\tilde{\mathbf{p}}'$. Среднее число таких столкновений, отнесённое к единице времени и к единицам фазового пространства, можно записать в виде выражения

$$w(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}'; \mathbf{p}, \mathbf{p}') n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) n(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)$$

Коэффициент пропорциональности представляет вероятность перехода от состояния частиц \mathbf{p}, \mathbf{p}' к состоянию $\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}'$.

Следуя Лифшицу и Питаевскому (1979), для того, чтобы найти изменение функции распределения, посчитаем изменение числа частиц в элементе

фазового пространства $d\mathbf{p}$. Все возможные столкновения частиц при заданном значении \mathbf{p} , но с произвольными значениями \mathbf{p}' , $\tilde{\mathbf{p}}$ и $\tilde{\mathbf{p}}'$ определяют уменьшение числа частиц

$$d\mathbf{p} \int w(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}'; \mathbf{p}, \mathbf{p}') n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) n(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) d\mathbf{p}' d\tilde{\mathbf{p}} d\tilde{\mathbf{p}}'$$

Все возможные переходы от произвольного состояния частиц $\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}'$ к состоянию \mathbf{p}, \mathbf{p}' при заданном значении \mathbf{p} определяют увеличение числа частиц

$$d\mathbf{p} \int w(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}') n(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{p}}, t) n(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{p}}', t) d\mathbf{p}' d\tilde{\mathbf{p}} d\tilde{\mathbf{p}}'$$

Таким образом, мы можем записать изменение числа частиц в результате столкновений (интеграл столкновений) в единице фазового пространства

$$\int [(w(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}') n(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{p}}, t) n(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{p}}', t) - w(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}'; \mathbf{p}, \mathbf{p}') n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) n(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)] d\mathbf{p}' d\tilde{\mathbf{p}} d\tilde{\mathbf{p}}'$$

Далее это выражение можно преобразовать с помощью соотношения унитарности

$$\int [(w(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}') - w(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}'; \mathbf{p}, \mathbf{p}')] d\tilde{\mathbf{p}} d\tilde{\mathbf{p}}' = 0$$

и записать кинетическое уравнение в виде

$$\frac{dn}{dt} = \int w(\mathbf{p}, \mathbf{p}'; \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{p}}') [(n(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{p}}, t) n(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{p}}', t) - n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) n(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)] d\mathbf{p}' d\tilde{\mathbf{p}} d\tilde{\mathbf{p}}' \quad (2.34)$$

Полученное интегро-дифференциальное уравнение для функции распределения называют уравнением Больцмана. Так как уравнение движения являются детерминистическими, то функция распределения определяется вероятностью в распределении начальных значений координат и импульсов.

2.3.3 Распределение в энергетическом пространстве

Одновременно с описанием статистического распределения частиц по координатам и импульсам можно ввести описание статистического распределения частиц по скалярной характеристике состояния отдельной частицы - энергии, что иногда оказывается удобнее. Каждая частица в данный момент времени обладает определённым значением энергии, которое может принимать или значение в непрерывной области (в случае классических

частиц) или же дискретные значения (в случае квантовых частиц). Существование дискретных уровней энергии естественно для квантовых частиц, для классических частиц ячейки могут быть введены искусственно, способом, описанным выше, так что в любом случае можно считать, что существуют определённые уровни энергии отдельной частицы, которые могут быть перечислены

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_\alpha, \dots$$

Следует принять во внимание, что каждому значению энергии соответствуют много ячеек в фазовом пространстве координат и импульсов (в случае классических частиц), иначе говоря, каждое значение энергии может быть реализовано различным способом, о чём говорят как о вырождении энергетического уровня. Значение интервала ε и $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ соответствует интервалам в фазовом пространстве координат и импульсов по закону

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{r}}\Delta\mathbf{r} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{p}}\Delta\mathbf{p},$$

а число частиц в энергетической ячейке $\Delta_\varepsilon N$ может быть найдено при суммировании всех чисел заполнения при заданном значении энергии частицы

$$\Delta_\varepsilon N = \sum_{\varepsilon=const} \Delta\mathbf{r}, \mathbf{p} N,$$

Также как и в случае координат и импульсов удобно использовать соответствующую функцию распределения по энергии частиц

$$\Delta_\varepsilon N = n(\varepsilon, t)\Delta\varepsilon$$

которая естественным образом связана с функцией распределения частиц по координатам и импульсам

$$n(\varepsilon, t) = \int_{\varepsilon=const} n(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (2.35)$$

Интегрирование производят по всем значениям координат и импульсов, соответствующих заданному значению энергии.

Для равновесных ситуаций найдены универсальные функции распределения (см., например, Ландау и Лифшиц, 1976). Если частицы движутся по законам классической механики, равновесная функция распределения частиц по координатам и импульсам определяется функцией распределения

Максвелла-Больцмана (2.32), в силу чего непосредственно записываем распределение частиц по энергии

$$n_k = e^{(\mu - \varepsilon_k)/T} \quad (2.36)$$

Квантовые частицы не могут быть одновременно характеризоваться координатой и импульсом, так что для этих частиц можно записать только распределение по энергии. Среднее значение частиц в энергетическом состоянии k определяется следующим образом

$$n_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} \pm 1} \quad (2.37)$$

Знак плюс выбирается для статистики частиц с полуцелым спином (статистика Ферми-Дирака), и знак минус – для статистики частиц с целым спином (статистика Бозе-Эйнштейна).

2.4 Энтропия и информация

Наряду с понятием энтропии, которое, как мы могли убедиться, лежит в фундаменте самой термодинамики, в термодинамику, во многом благодаря французскому физика Бриллюэну (Brillouin, 1956), вошло понятие информации, также претендующее на универсальность. Понятие "информация" используется в различных значениях в различных ситуациях и по отношению к различным системам, так что есть смысл присмотреться к этому понятию внимательнее.

2.4.1 Что же такое информация?

Чтобы определить понятие "информация", применимое к физическим задачам, начнём с определения меры неопределённости. Представим, что рассматривается задача с некоторым числом возможных ответов, причём не имеется специального знания о действительном состоянии. Для характеристики ситуации вводится (Shannon, 1948; Яглом и Яглом, 1973) *мера неопределённости*, которая в случае, когда возможны n различных ответов с вероятностями p_i , записывается как

$$-\sum_i^n p_i \log p_i, \quad 0 \leq p_i \leq 1. \quad (2.38)$$

Каждое слагаемое этой суммы и сумма в целом всегда положительны в силу допустимых значений вероятностей событий.

Если каким-то образом нам становится известным, что число возможных ответов в рассматриваемой задаче может быть уменьшено, или даже сведено к единственному возможному ответу, то мы говорим, что получили некоторую информацию о ситуации. Существенно, что в рассматриваемой ситуации уточняется значение вероятностей реализации событий, которые теперь становятся равными p'_i . Тогда мера неопределённости нового состояния имеет вид

$$-\sum_i^n p'_i \log p'_i, \quad 0 \leq p_i \leq p'_i \leq 1.$$

Мера неопределённости уменьшается (точнее, не увеличивается) при получении информации. При достоверном знании исхода мера неопределённости равна нулю.

Чтобы характеризовать переход от неопределённой ситуации к более определённой, вводят количественную меру информации

$$I = -\sum_i^n p_i \log p_i + \sum_i^n p'_i \log p'_i \quad (2.39)$$

Таким образом, при определении понятия "информация", сравниваются два состояния одной и той же ситуации с различной степенью неопределённости. Мера информации сообщения об определённом исходе равна мере неопределённости первоначальной ситуации, так что в этом случае

$$I = -\sum_i^n p_i \log p_i. \quad (2.40)$$

Переход от одного состояния осведомлённости к другому происходит при получении сообщения, которое и содержит информацию, при этом предполагается, что есть определенный отправитель и, по крайней мере, один получатель сообщения. Попросту говоря, информация – сообщение, полученное и осознанное. Но, в общем, информация – результат обработки, управления и организации данных таким способом, который что-то добавляет к знанию человека, получающего информацию. Информация всегда является сообщением кое о чем (величина параметра, возникновение случая, ...) и характеристика процесса.

2.4.2 *Содержит ли термодинамическая система информацию?*

Можно заметить аналогию между выражением (2.23) и (2.29) для энтропии термодинамической системы и выражением для меры неопределённости

ситуации (2.38) или количества информации (2.40), полностью проясняющей ситуацию. По-видимому, такая аналогия дала основание назвать меру неопределённости энтропией,¹ что привело к необходимости указывать на различие между термодинамической энтропией, как объективной характеристикой физического объекта и информационной энтропией, как характеристикой неопределённости ситуации.

Информация имеет некоторый объективный характер лишь при сравнении двух состояний рассматриваемой ситуации, и потому вопрос о том, какое количество информации содержится в термодинамической системе, является, вообще говоря, бессмысленным. Тем не менее, мы можем сравнить два наших представления о термодинамической системе и судить, какую информацию мы должны получить, чтобы перейти от одного представления к другому. Мы можем рассматривать термодинамическую систему в определённом макросостоянии, не зная в каком из микросостояний находится система, и говорить об этом, как о нашем неполном знании или неопределённости нашего знания. Естественно, что информация, необходимая для нашего перехода от незнания к полному знанию (если полагать, что полное знание заключается в перечислении всех координат и импульсов частиц системы), определяется выражением (2.40) и совпадает с выражением для энтропии (2.29). Тогда энтропия термодинамической системы может быть интерпретирована как мера неопределённости нашего знания о системе. Разумеется, это количество информации характеризует наше знание о системе, а не саму систему.

При такой интерпретации неопределённость нашего знания о системе уменьшается при переходе термодинамической системы из равновесного состояния к неравновесному состоянию с фиксированными значениями внутренних параметров ξ_1, ξ_2, \dots , которые, как мы уже отмечали в первой главе, фиксируют неравновесное состояние системы и являются некоторыми следами прошлых воздействий на систему. Если рассматривать два состояния

¹Рассказывают (Tribus and McIrvine, 1971), что Шеннон не знал, как назвать введённую им меру $-\sum p_i \log p_i$, и он спросил совета фон Нейманна, который сказал: 'Вы должны назвать вашу меру 'энтропией' по двум причинам: во первых, функция под таким названием уже используется в термодинамике; и, во вторых, что еще более важно, большинство людей не знает, что такое энтропия, и, таким образом, если Вы используете это слово, в дебатах Вы всегда будете иметь преимущество'. Возможно, фон Нейманн только пошутил, во всяком случае, слова похожи на шутку, поскольку уж фон Нейманн знал, что такое энтропия, но Шеннон отнёсся к этому серьёзно и назвал меру информации энтропией, создав основание для терминологической путаницы.

системы, как два состояния одной и той же ситуации, то переход от равновесия к неравновесию можно интерпретировать как уменьшением неопределённости нашего знания о системе, что характеризуется получением информации в количестве

$$I = S_0 - S(\xi_1, \xi_1, \dots) \quad (2.41)$$

Информация I получена, конечно, созерцающим субъектом, а не системой. Тем не менее, соотношение (2.41) даёт основание для утверждения, высказанного Бриллюэном (Brillouin, 1956, глава 12), что уменьшение энтропии системы равно полученной системой информации.

Рассмотрим далее пример, который позволяет непосредственно оценить изменение энтропии и полученное системой количество информации.

2.4.3 Простейший производственный цикл

Рассмотрим в качестве примера систему $2N$ частиц (идеальный газ) в контейнере, состоящем из двух отделений объемом V каждый, как показано на Рис. 2.2. Существуют некоторые устройства, которые позволяют отделениям быть соединёнными или изолированными (назовём это операцией А), и уменьшить или восстановить к предыдущему объём второго отделения (операция В).

Допустим, что в начальном состоянии каждое отделение имеет объём V , и отделения соединены друг с другом, так что в предполагаемом равновесном состоянии каждое отделение в среднем имеет N частиц. Можно вообразить, что предопределённая последовательность операций может быть приложена к системе. Мы рассматриваем изотермические процессы, состоящие из несколько элементарными операциями, причём каждая операция выполняется в обратимой манере. После того, как выполнена последовательность: В – уменьшение объёма 2 на ΔV , А – изолирование отделений, В – увеличение объёма 2 на ΔV , и А – соединение отделений, средние числа частиц в каждом отделении меняются, и могут быть определены как

$$N_1 = N(1 + \xi), \quad N_2 = N(1 - \xi), \quad \xi = \frac{(\Delta V/2V)}{1 - (\Delta V/2V)}. \quad (2.42)$$

После цикла, конфигурация внешних устройств возвращается к первоначальной, но газ оказывается в неравновесном состоянии. Больцмановская энтропия

системы может быть непосредственно оценена по формулам (2.16) и (2.22), примененным к этому случаю

$$S = \ln \Omega, \quad \Omega = \frac{(2N)!}{N_1! N_2!},$$

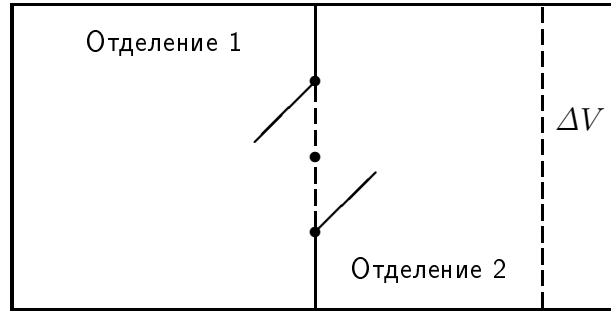


Рисунок 2.2 Схема производственного контейнера

Отделения содержат идеальный газ, состояние которого может быть изменено последовательностью двух производственных операций: А - отделения могут быть соединены или изолированы и В - объем второго отделения может быть уменьшен или восстановлен к предыдущему объему.

так что изменение энтропии системы может быть вычислено как

$$\Delta S = -N\xi^2 \quad (2.43)$$

Членами третьего порядка и выше пренебрегаем здесь и далее.

Работа ΔA , которая необходима, чтобы провести систему через цикл, может быть вычислена как работа идеального газа или работа над идеальным газом в каждом из четырех шагов цикла. В конечном счете, находим, что внешние силы производят дополнительную работу в течение цикла

$$\Delta A = TN\xi^2 \quad (2.44)$$

Внутренняя энергия системы

$$E = 3NT,$$

как внутренняя энергия идеального газа, не изменяется в процессе, так что первый закон термодинамики может быть записан, рассматривая

каждый шаг процесса обратимым, в форме

$$T \Delta S = -\Delta A$$

и изменение энтропии системы в процессе может быть оценено как

$$\Delta S = -N\xi^2 \quad (2.45)$$

Рассматриваемое специфическое неравновесное состояние не может быть создано без работы внешних сил и без predetermined последовательности элементарных операций. Некто должен обладать определенными источниками энергии и иметь цель создать уникальную неравновесную форму вещества. Чтобы достигнуть цели, создатель посылает сообщение в кодах элементарных операций: ВАВА. Никакие другие сообщения не могут привести к желаемому результату. Информационное содержание predetermined сообщения может быть оценено, если принять во внимание, что это сообщение является одним из 8 возможностей. Так, сообщение несет информацию в количестве

$$I = -\log_2 \frac{1}{8} = 3 \quad (2.46)$$

Информационное содержание сообщения, можно полагать, материализовано в неравновесной форме (сложности) вещества. Стоимостью материализации является работа производственной системы ΔA .

2.4.4 *Энтропия и информация не сопоставимы*

Таким образом, можно утверждать, что для создания некоторого неравновесного состояния системы необходимы работа ΔA и информация I , что, в конечном счете, определяет новую организацию материи, которая обладает специальной сложностью. С термодинамической точки зрения уменьшение энтропии системы ΔS вследствие процессов создания сложности может быть связано со специальной работой производственной системы

$$-\Delta S = \frac{1}{T} \Delta A \quad (2.47)$$

В эту формулу не входит количество информации I , хотя важность этой величины в процессе создания неравновесного состояния несомненна. В рассмотренном примере изменение энтропии и количество информации, определяемые соотношениями (2.45) и (2.46) не равны, не совпадают

по форме и даже непонятно в каком случае они могут быть равны. Во всяком случае, ситуация оказывается не столь простой, как это можно судить по формуле (2.41). Несомненна роль потоков информации при переходе от равновесия к неравновесному состоянию, но, по-видимому, не существует однозначной связи между энтропией системы и количеством информации, необходимой для процесса перевода системы в неравновесное состояние.

2.5 Литература

- Ландау Л.Д. и Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1. Наука: Главная редакция физико-математической литературы: Москва, 1976. Перевод: Landau L.D. and E.M. Lifshitz. *Statistical Physics*, 2nd ed. Pergamon, Oxford (1969).
- Лифшиц Е.М. и Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Наука: Главная редакция физико-математической литературы: Москва, 1979.
- Яглом А.М. и Яглом И. М. Вероятность и информация, Изд. 3-е, переработанное и дополненное. Наука: Главная редакция физико-математической литературы: Москва, 1973.
- L.Boltzmann: *Lectures on Gas Theory (English Translation)* (University of California, Berkeley, 1964). Перевод: Л. Больцман. Избранные труды. Наука, Москва, 1984.
- Leon Brillouin, *Science and information theory*. Academic Press Inc. Publishers, New York 1956. Л. Бриллюэн, Наука и теория информации. Перевод с английского А. А. Харкевича. Государственное Издательство Физико-Математической Литературы, Москва, 1960
- Maxwell, James Clerk, *Theory of heat* (1970) Westport, Conn., Greenwood Press, 1871 Maxwell, J. (1871). *Theory of heat*. London: Longmans, Green & Co.
- C.E. Shannon. A mathematical theory of communication. *Bell System Technical Journal* **27**, 379 - 423; 623 - 656 (1948).
- Sommerfeld Arnold. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Academic Press Inc. Publishes, N.Y., 1956, 401 p.

M. Tribus and E. C. McIrvine, Energy and Information, "Sci. Am.", 225
(3), 179-188 (1971)

C. Truesdell. The tragicomical history of thermodynamics 1822- 1854. Springer-
Verlag, New York - Heidelberg - Berlin, 1980.