

### § 13. Статистическая интерпретация энтропии

Необратимость самопроизвольных процессов, ведущих к установлению равновесия в теплоизолированной системе, и максимальность энтропии в состоянии равновесия теплоизолированной системы имеют статистическую интерпретацию. Эта интерпретация достаточно сложна и связана с молекулярным или, как говорят микроскопическим, уровнем описания термодинамической системы.

В термодинамике мы говорим о термодинамическом (макроскопическом) состоянии системы, которое определяется заданием небольшого числа параметров, таких как температура, давление и т.п. На молекулярном уровне состояние системы определяется заданием координат и скоростей составляющих систему молекул в некоторый момент времени. Это состояние динамическое, и в последующие моменты времени координаты и скорости молекул будут изменяться в соответствии с уравнениями движения. Вместе с тем, ввиду чрезвычайно большого числа молекул в макроскопической системе, даже подчиняясь уравнениям механики, движение каждой отдельной молекулы будет иметь весьма запутанный характер. Положение и скорость каждой молекулы в каждый момент времени будут представляться вполне случайными. Фактор случайности всегда вносится хотя и слабым, но все же проявляющим себя, взаимодействием молекул системы с ее окружением. Можно предполагать, что системе доступны все различные динамические состояния, совместимые с данными значениями ее термодинамических параметров. Интуитивно понятно также, что одному термодинамическому состоянию системы отвечает большое число динамических состояний.

Статистическая физика дает способ подсчета числа динамических (микроскопических) состояний, которое сопоставляется данному состоянию термодинамической системы. Этот способ применим и тогда, когда система состоит из не находящихся в равновесии слабо взаимодействующих подсистем, каждая из которых находится в равновесии сама с собой (подобная система рассматривалась в конце предыдущего параграфа). Число динамических состояний, через которые реализуется данное термодинамическое состояние системы, называется его **статистическим весом** и обозначается буквой  $\Gamma$ .

Откладывая на будущее вопрос вычисления статистического веса, рассмотрим следующий пример. Представим себе изолированную термодинамическую систему, содержащую вещество, могущее пребывать в отведенном ему объеме как в однофазном состоянии в виде пара, так и в двухфазном состоянии в виде пара и жидкости. В состоянии полного равновесия вещество должно находиться, очевидно, только в одном из указанных состояний. Вопрос, в каком? При данном значении внутренней энергии системы будут различными статистические веса  $\Gamma_v$  и  $\Gamma_{v,l}$ , отвечающие состоянию вещества в виде однородного пара и двухфазному состоянию пар-жидкость, соответственно. Наличие двух различных состояний позволяет думать о вероятности, с которой система будет обнаруживаться либо в одном, либо в другом из них. Не имея возможности рассчитать эти вероятности, можно, тем не менее, полагать, что их отношение равно отношению статистических весов состояний. Факт устойчивого существования **равновесных** состояний, как состояний, в которых не происходит никаких наблюдаемых изменений, подсказывает нам, что различие статистических весов возможных вариантов состояний должно быть всякий раз столь большим, что система в равновесии с подавляющей вероятностью будет находиться только в одно из них, а именно, в состоянии с большим статистическим весом. В рассматриваемом примере при выполнении неравенства  $\Gamma_{v,l} \gg \Gamma_v$  может быть практически создано состояние вещества в виде однородного (пересыщенного) пара. Оно будет, очевидно, неустойчивым. Спустя некоторое время в системе пройдут самопроизвольные процессы, в результате которых часть пара сконденсируется в жидкость. Система спонтанно перейдет в термодинамическое состояние, которое реализуется через большее число ее динамических состояний.

Из проведенных качественных рассуждений напрашивается вывод, что энтропия, как функция состояния термодинамической системы, достигающая максимума в состоянии полного равновесия, должна быть связана со статистическим весом состояния. Эту связь постулировал Больцман, написав свою знаменитую формулу

$$S = k_B \ln \Gamma \quad . \quad (13.1)$$

Формула Больцмана (13.1) фактически соединяет статистическую физику и термодинамику. В статистической физике показывается, что так определенная энтропия обладает всеми свойствами энтропии, какие следуют из термодинамического ее определения. Из (13.1), в частности, следует аддитивность энтропии. Действительно, рассмотрим в качестве примера систему, состоящую из двух не взаимодействующих подсистем. Если  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  статистические веса каждой из них, то статистический вес всей системы  $\Gamma$  будет равен произведению весов  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  (каждому из  $\Gamma_1$  динамических состояний первой подсистемы сопоставляется  $\Gamma_2$  динамических состояний второй подсистемы). Тогда из (13.1) следует

$$S = k_B \ln \Gamma_1 \Gamma_2 = k_B (\ln \Gamma_1 + \ln \Gamma_2) = S_1 + S_2 \quad . \quad (13.2)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  – энтропии первой и второй подсистем.