

Начала статистической термодинамики

В.А.Зорич

18.04.2016 (ФРАГМЕНТ ДЛЯ СЛУШАТЕЛЕЙ СПЕЦКУРСА
«МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ»)

1. Газ в классической и статистической термодинамике.

Напомним один расчёт, относящийся к идеальному газу. Он вскрывает статистический смысл таких классических понятий как давление и температура, а также проясняет содержание и связь всюду фигурирующих физических констант R , N_A , k (газовой постоянной, числа Авогадро и постоянной Больцмана).

а. Вывод основного уравнения молекулярно-кинетической теории.

Пусть имеется кубический сосуд с ребром длины l и одна частица массы m в нём. Пусть v_x — компонента скорости движения частицы вдоль выбранного x -ребра. Перед столкновением со стенкой сосуда x -импульс частицы равен mv_x , а после — $-mv_x$, поэтому стенке передается импульс $p_x = 2mv_x$. Время, через которое частица сталкивается с одной и той же стенкой, равно $t = \frac{2l}{v_x}$. Для соответствующей компоненты силы имеем $F_x = \frac{p_x}{t} = \frac{2mv_x^2}{2l}$, а для давления $\frac{F_x}{S} = \frac{mv_x^2}{lS} = \frac{mv_x^2}{V}$, где S площадь грани, а V — объём куба.

Если в сосуде будет не одна, а N таких частиц, то их совместное давление на эту стенку сосуда будет $P_x = N \frac{mv_x^2}{V}$, где \bar{v}_x^2 — среднее значение квадрата скорости частиц.

Это рассуждение можно повторить для y и z направлений.

Считая все направления равноправными и переходя в равенстве $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ к средним значениям по совокупности всех частиц, заметьте, что $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$, а также $P_x = P_y = P_z = P = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V}$, откуда следует, что $PV = \frac{N}{3}m\bar{v}^2$.

б. Кинетическая трактовка температуры.

Пусть E — среднее значение кинетической энергии молекулы идеального газа. Как только что установлено, $PV = \frac{2}{3}NE$. Вспоминая уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$, где $\nu = \frac{N}{N_A}$ — количество вещества, выраженное в молях, а N_A — число Авогадро (универсальное

число молекул в одном моле — в единице объёма любого идеального газа при фиксированной стандартной температуре), находим, что $E = \frac{3}{2}kT$, где, в свою очередь, $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана.

с. Средний квадрат скорости. Установив, что $E = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$, конечно, можно найти среднее значение $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$ квадрата скорости молекулы массы m в идеальном газе, находящемся при температуре T .

Мы получили, таким образом, кинетическую (энергетическую) трактовку самого понятия температуры, фигурирующего в классической феноменологической термодинамике.

Заметим, что идея атомного строения вещества, как и идея гелиоцентричности нашей планетной системы, древняя, но облик эффективной теории (а не философской идеи) приобрела относительно недавно.

Как ни странно, первым экспериментальным подтверждением атомизма и молекулярного строения вещества считается броуновское движение, открытое английским ботаником Робертом Броуном всего-то в 1828 г. Это при том, что, например, уже были известны газовые законы, а Даниил Бернулли в его книге «Гидродинамика» (Страсбург, 1738 г.) уже вывел давление газа из изменения импульса молекул газа, сталкивающихся со стенкой сосуда. По существу именно этот вывод мы и привели выше.

Если рассматривать термодинамическую систему, тот же газ, состоящей из огромного количества как-то взаимодействующих или сосуществующих мелких частей, то наблюдаемые нами свойства такой большой системы и измеряемые в наших масштабах величины (давление, температура ...), по-видимому, являются осреднёнными и имеют лишь какие-то средне-статистические значения.

(Кстати, это немедленно заставляет задуматься над чисто математической идеей о том, что функции очень большого числа равноправных переменных должны иметь тенденцию быть практически постоянными с точки зрения измеряющего их значения наблюдателя. И это действительно так! Об этом ещё будет немного сказано.)

2. Распределение Максвелла и геометрия.

Выше мы нашли среднюю кинетическую энергию молекул газа, находящегося в равновесии при заданной температуре. Но это всего лишь среднее значение. Индивидуальная молекула может иметь разную ско-

рость и кинетическую энергию. Максвелл в 1860 году нашёл закон распределения энергии индивидуальной молекулы равновесного газа, известный теперь под именем распределения Максвелла.

а. Газ и сфера. Рассмотрим однородный газ в какой-то покоящейся ёмкости. Пусть v_1, \dots, v_n — трёхмерные векторы скорости молекул. В стандартных условиях естественно считать, что совокупная кинетическая энергия $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$ молекул пропорциональна их количеству n , т.е. $E_n = En$ и $\sum_{i=1}^n v_i^2 = \frac{2E}{m} n$. Последнее соотношение определяет сферу радиуса $\sqrt{\frac{2E}{m} n}$ в пространстве \mathbb{R}^{3n} . Пусть это будет пояснением к физической интерпретации следующих геометрических рассуждений.

б. Проекция сферы и нормальное распределение. В n -мерном евклидовом пространстве \mathbb{R}^n рассмотрим сферу $S^{n-1}(r)$ радиуса $r = \sigma\sqrt{n}$ с центром в начале координат, заданную уравнением

$$x_1^2 + \dots + x_n^2 = \sigma^2 n. \quad (1)$$

Эту сферу $S^{n-1}(r)$ спроектируем ортогонально на прямую, проходящую через её центр, например, на какую-то (пусть первую) координатную ось. Получится отрезок $[-r, r]$. Фиксируем отрезок $[a, b] \subset [-r, r]$. Пусть $S[a, b]$ — площадь той части $S_{[a,b]}^{n-1}(r)$ сферы $S^{n-1}(r)$, которая проектируется в отрезок $[a, b]$. Подсчитав отношение $\frac{S[a,b]}{S[-r,r]}$, т.е. вероятность $\text{Pr}_n[a, b]$ того, что случайно выбранная точка сферы окажется в слое $S_{[a,b]}^{n-1}(r)$ над отрезком $[a, b]$ (полагая, что точки распределены по сфере равномерно), найдем,

$$\text{Pr}_n[a, b] = \frac{\int_a^b (1 - (x/r)^2)^{\frac{n-3}{2}} dx}{\int_{-r}^r (1 - (x/r)^2)^{\frac{n-3}{2}} dx}. \quad (2)$$

Вспоминая, что в интересной для термодинамики ситуации $r = \sigma\sqrt{n}$, а $n \gg 1$, переходя к пределу при $n \rightarrow \infty$, приходим к классическому нормальному закону распределения вероятностей

$$\text{Pr}_n[a \leq x \leq b] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_a^b e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (3)$$

Мы получили распределение вероятностей значений одной координаты случайной точки сферы $S^{n-1}(\sigma\sqrt{n}) \subset \mathbb{R}^n$ при $n \gg 1$.

Отметим ещё, что при рассмотрении многомерной сферы и выводе формулы (3), мы заодно получили и некоторую форму центральной предельной теоремы теории вероятностей. В самом деле, ведь по существу доказано, что скалярное произведение $\langle e, x \rangle = \sum_{i=1}^n e_i x_i$ любого фиксированного единичного вектора $e \in \mathbb{R}^n$ и случайного вектора $x \in S^{n-1}(\sigma^2 n)$ в пределе при $n \rightarrow \infty$ распределено нормально. В частности, если взять $e = \frac{1}{\sqrt{n}}(1, \dots, 1)$, а σ^2 в (1) трактовать как дисперсию, то получим классический вид центральной предельной теоремы.

с. Возвращение к газу. При термодинамической интерпретации мы в (3) фактически имеем (с точностью до естественных переобозначений и преобразований) закон распределения координат скорости (а тем самым и энергии) одной частицы в огромной системе, энергию которой можно считать бесконечно большой по сравнению с энергией одной частицы.

В случае газа, состоящего из n одинаковых молекул массы m , как мы уже понимаем, надо в пространстве \mathbb{R}^{3n} рассматривать сферу $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$, где E_n — совокупная энергия всех молекул газа. В этом случае $r_n^2 = \sigma^2 3n = \frac{2E_n}{m}$, поэтому $\sigma^2 = \frac{2E_n}{3nm} = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{m} = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$, где $\langle E \rangle$ — средняя кинетическая энергия молекул, а $\langle v^2 \rangle$ — средний квадрат их скорости. Предполагая, что газ находится в термодинамическом равновесии при фиксированной температуре T , учитывая изложенное в разделе 1, имеем $\sigma^2 = kT/m$.

Таким образом, проекции (v_x, v_y, v_z) скорости молекулы в трёхмерном пространстве с декартовыми координатами (x, y, z) распределены по нормальному закону: $\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}}$, $\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{v_y^2}{2\sigma^2}}$, $\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{v_z^2}{2\sigma^2}}$, где $\sigma^2 = kT/m$.

Заметим, что $e^{-\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2\sigma^2}} = e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}} = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$, где ε — кинетическая энергия случайной молекулы газа.

Производя переходы между распределениями различных взаимосвязанных случайных величин, отсюда уже можно заменами переменных получать другие распределения, например, распределение по модулю скорости, по квадрату модуля скорости или по кинетической энергии молекул.

Так, плотность распределения вероятностей значений кинетической энергии ε молекул идеального газа при температуре T имеет вид:

$$F(\varepsilon) = 2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (4)$$

Заканчивая обсуждение распределения Максвелла, заметим, что это

распределение хорошо соответствует модели классического газа (когда взаимодействия частиц, если ими и не пренебрегают, определяются только их взаимными расстояниями). Если же релятивистские или квантовые эффекты существенны, то классическое распределение Максвелла неприменимо. Например, оно перестаёт работать, когда температура T газа опускается до величин порядка так называемой температуры вырождения $T_{deg} = \frac{n^{\frac{2}{3}} h^2}{3mk}$, где n — число частиц, m — масса частицы, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана.

Условие классичности (не квантовости) газа из $n \gg 1$ частиц и применимости к нему распределения Максвелла можно выразить также в виде соотношений $n\lambda^3 \ll 1$, или $\frac{\lambda^3}{V} \ll 1$, где $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ — длина волны де Бройля, соответствующая частице с импульсом $p = mv$, а V — приведенный объём, приходящийся на одну частицу ансамбля (газа). Иными словами, длина свободного пробега молекул должна быть велика по сравнению с величиной λ .

d. Возвращение к геометрии. Мы видели как физика выделяет шар, радиус которого имеет порядок корня квадратного из размерности пространства. Посмотрим, что с точки зрения математики выделяет шар, радиус которого имеет порядок корня квадратного из размерности пространства.

Напомним, что объём v_n единичного n -мерного шара (шара единичного радиуса) в n -мерном евклидовом пространстве \mathbb{R}^n выражается формулой

$$v_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\frac{n}{2}\Gamma(\frac{n}{2})}$$

Из этой формулы следует, что при $n \gg 1$ имеется асимптотика $v_n \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi n}} \left(\sqrt{\frac{2\pi e}{n}} \right)^n$. Кроме того, поскольку шар единичного объёма в \mathbb{R}^n имеет радиус $r_n = v_n^{-\frac{1}{n}}$, то $r_n \simeq \sqrt{\frac{n}{2\pi e}}$ при $n \gg 1$.

Посмотрим, как распределяется масса (объём) шара при его проектировании на прямую. Учтём, что плотность проекции пропорциональна площади сечения шара над соответствующей точкой прямой.

Если $r(x)$ — радиус сечения над точкой x , а $r(0) = \sigma\sqrt{n}$ — радиус исходного шара, то для x относительно близких к 0 имеем

$$r(x) = \sqrt{r^2(0) - x^2} \simeq \sigma\sqrt{n} \left(1 - \frac{x^2}{2\sigma^2 n} \right).$$

Значит, записав отношение $S(x)/S(0) = r^{n-1}(x)/r^{n-1}(0)$ площади сечения шара над точкой x к площади центрального сечения шара и перейдя к пределу при $n \rightarrow \infty$ найдём, что

$$r^{n-1}(x)/r^{n-1}(0) \simeq (\sigma\sqrt{n})^{1-n} \left(\sigma\sqrt{n} \left(1 - \frac{x^2}{2\sigma^2 n} \right) \right)^{n-1} \rightarrow \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right) .$$

Остаётся написать множитель $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$, нормирующий распределение к единице, и получить

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left(-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right) .$$

В частности, для шара единичного объёма, радиус которого, как уже было сказано, имеет асимптотику $r_n \simeq \sqrt{\frac{n}{2\pi e}}$ при $n \rightarrow \infty$, соответствующее значение σ равно $\frac{1}{\sqrt{2\pi e}}$, а распределение имеет вид $\sqrt{e} \exp(-\pi e x^2)$.

Очень полезно заметить, что когда мы проектировали на прямую n -мерный шар единичного объёма, то нормальное распределение на прямой порождалось только относительно малой окрестностью центрального (экваториального) сечения шара. Точнее, поскольку радиус шара неограниченно рос, то любое значение x со временем становилось относительно малым, что приводило к асимптотической формуле для радиуса $r(x) = \sqrt{r^2(0) - x^2} \simeq \sigma\sqrt{n} \left(1 - \frac{x^2}{2\sigma^2 n} \right)$.

Заметим ещё следующее. Учитывая, что в многомерном случае почти весь объём шара сосредоточен в непосредственной близости граничной сферы, можно сказать, что мы сейчас заодно вновь получили распределение, которое возникает на прямой, при ортогональном проектировании на неё сферы $S^{n-1}(\sigma\sqrt{n}) \subset \mathbb{R}^n$ радиуса $\sigma\sqrt{n}$, когда $n \gg 1$.

3. Распределение Гиббса.

а. Энтропия по Больцману.

Развив результат Максвелла, Больцман в 1868–71 гг. показал, что равновесное распределение частиц идеального газа по энергиям во внешнем силовом поле (например, в поле тяготения) определяется функцией распределения $\exp(-E/kT)$, где E — сумма кинетической и потенциальной энергий частицы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. Но основная заслуга Больцмана состоит в последовательной реализации идеи интерпретировать классическую термодинамику как статистическую механику. Если мы, в наших масштабах, наблюдаем

состояния системы, состоящей из огромного числа микросистем (молекул), то мы должны учесть, что одному макросостоянию системы может отвечать (и отвечает) огромное количество различных микросостояний системы. При этом наблюдать какое-то макросостояние тем вероятнее, чем больше возможных микросостояний ему соответствует. Например, событие, что все молекулы газа, находящиеся в комнате, при своём беспорядочном движении соберутся в одной из половин комнаты, не является невозможным, но вероятность наблюдать такое событие ничтожна.

Добавим к сказанному ещё несколько пояснительных слов в связи с введённой Больцманом статистической интерпретацией энтропии. Если взять два сосуда с газом, то количество микросостояний такой системы, очевидно, пропорционально произведению объёмов сосудов (считаем состояния в разных сосудах независимыми, а количество молекул в каждом из сосудов пропорциональным объёму сосуда).

Логарифм произведения объёмов аддитивен. Такую аддитивность по объёму в классической термодинамике мы наблюдали как раз в связи с газом, подсчитав энтропию идеального газа. Там, правда, фигурировала ещё температура, но её можно учесть как параметр.

Открытое Больцманом в 1872 г. соотношение $S = k \log \Pi$ между энтропией S и в определённом смысле понимаемой вероятностью термодинамического состояния (его статистическим весом) называют принципом Больцмана или формулой Больцмана. Оно даёт статистическую интерпретацию второго начала термодинамики, сводящуюся в конце концов к тому, что термодинамические процессы имеют тенденцию переводить систему из менее вероятного состояния в более вероятное, т. е. в направлении возрастания энтропии. Равновесному состоянию отвечает условный максимум функции S .

Проделаем прикидочный расчёт, оправдывающий идею такого определения энтропии.

В сосуде, равномерно заполненном газом, выделены две области объёма V_1 и V_2 соответственно. Если p_1 и p_2 вероятности обнаружить какую-то выделенную молекулу в первой области или второй соответственно, то, очевидно, $\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_2}{V_1}$. Если в сосуде N молекул газа, то отношение вероятностей, того, что весь газ соберётся в той или иной из этих областей, очевидно, $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$.

Теперь независимо рассмотрим термодинамический процесс, при ко-

тором идеальный газ изотермически расширяется от объёма V_1 до объёма V_2 . Подсчитаем приращение термодинамической энтропии. Учитывая, что внутренняя энергия идеального газа, как нам (после Джоуля) известно, зависит только от температуры, имеем $\delta Q = \delta W$. Но $\delta Q = TdS$, а $\delta W = PdV = \nu R \frac{T}{V} dV$. Поэтому

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N ,$$

где, как и прежде, $\nu R = \nu N_A k = Nk$.

Сопоставляя эти результаты, получаем равенство

$$S_2 - S_1 = k \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) ,$$

и, заодно, убеждаемся в естественности появления размерного множителя k в статистическом определении термодинамической энтропии, данном Больцманом.

Термодинамическая энтропия определена с точностью до аддитивной постоянной. Оказывается, что более глубокие (квантовые) рассмотрения приводят к тому, что при нулевой абсолютной температуре энтропию естественно считать равной нулю (открытие Нернста — третий закон термодинамики). Этой температуре отвечает единственное микросостояние системы, и формула Больцмана в этом случае тоже даёт значение нуль для энтропии ($\log 1 = 0$).

в. Малая система в термостате и распределение Гиббса.

Опираясь на результаты Максвелла и Больцмана, Гиббс в 1902 году сделал следующий большой шаг в математическом оформлении принципов статистической термодинамики. В частности, он положил в основу теории идущее ещё от Максвелла и Больцмана распределение вероятностей термодинамических состояний, называемое теперь каноническим распределением Гиббса. Это важное распределение и мы постараемся показать, что к нему ведут самые разные явления, наблюдения и соображения.

i) Напомним, что термостатом в термодинамике обычно называют среду, тепловой резервуар, океан тепла, большую термодинамическую систему, находящуюся при определённой и неизменной температуре.

Классическое соотношение $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, связывающее энтропию, энергию и температуру, с учётом формулы Больцмана $S = k \ln P$, выражающей энтропию через статистический вес термодинамического состояния, можно переписать в виде $\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{kT}$. Если температура T постоянна, то имеем $P = P_0 e^{\frac{E}{kT}}$. В частности, так меняется статистический вес термостата в зависимости от его энергии.

Рассмотрим теперь возможные состояния малой порции термостата или, как говорят, малой термодинамической системы в термостате.

Если E — энергия термостата, а ε — энергия этой малой системы, то $\mathcal{E} = E - \varepsilon$ — энергия части термостата, дополнительной к малой системе. Поскольку система мала по сравнению с термостатом, то эта дополнительная часть очень велика, её тоже можно считать термостатом и её статистический вес \mathcal{P} можно вычислять по формуле $\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}}$. Последнюю формулу перепишем в символах E и ε

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E-\varepsilon}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Вероятность малой подсистеме термостата иметь энергию в окрестности величины ε равна вероятности того, что часть термостата, дополнительная к подсистеме, будет иметь энергию около $\mathcal{E} = E - \varepsilon$. Взяв отношение \mathcal{P}/P соответствующих статистических весов, находим интересующую нас плотность $p(\varepsilon)$ распределения вероятностей состояния малой системы по энергии

$$p(\varepsilon) = C e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Это и значит, что вероятность состояния малой системы в термостате распределена по энергии с плотностью в точности соответствующей каноническому распределению Гиббса.

ii) Полезно иметь в виду и следующее рассуждение, ведущее к распределению вида $a \cdot e^{\beta x}$.

Примем вслед за классиками гипотезу, которая представляется вполне естественной, что в большой термодинамической системе, находящейся в термодинамическом равновесии, все малые подсистемы одинакового состава (например, молекулы) независимы (когда их взаимодействием можно пренебречь) и в вероятностном отношении распределены одинаково (по энергии или любому иному параметру, если он аддитивен). Тогда соответствующее распределение вероятностей должно быть именно гиббсовским каноническим.

Действительно, пусть $f(E)$ — искомая плотность распределения и пусть F — плотность распределения для систем, состоящих из пар таких исходных малых и независимых систем. Тогда $F(E_1 + E_2) = f(E_1)f(E_2)$. Допуская дифференцируемость функций, отсюда получаем $F'(E_1 + E_2) = f'(E_1)f(E_2) = f(E_1)f'(E_2)$ и $f'(E_1)/f(E_1) = f'(E_2)/f(E_2)$. Значит, $f(x) = a \exp(bx)$. Коэффициент b определяется из дополнительных соображений, связанных с природой конкретной задачи и рассматриваемых величин. Например, если x — энергия E , то $\beta = -\frac{1}{kT}$, где T — абсолютная температура, а k — постоянная Больцмана. Коэффициент a нормирует распределение к единице.

с. Квантовая статистика и распределение Гиббса.

А вот важные рассуждения совсем иного рода, которые тоже ведут к каноническому распределению.

Следуя Шрёдингеру, рассмотрим ансамбль из N одинаковых, но перенумерованных систем, каждая из которых может находиться в одном из перенумерованных состояний $1, 2, \dots, l, \dots$. Пусть $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_l \leq \dots$ — значения энергии индивидуальной системы в этих состояниях и $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ — количество систем ансамбля, находящихся в состояниях $1, 2, \dots, l, \dots$ соответственно.

Такой набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ может реализоваться многими способами. А точнее, число способов равно $\binom{N}{a_1} \binom{N-a_1}{a_2} \cdot \dots \cdot \binom{N-a_1-\dots-a_{l-1}}{a_l}$, т.е.

$$G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l! \dots} .$$

Совокупность чисел $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ должна удовлетворять условиям

$$\sum_l a_l = N , \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E ,$$

где E — полная совокупная энергия систем ансамбля.

Будем искать максимальное значение G при указанных ограничениях, что даст нам наиболее вероятный набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ чисел заполнения.

(Поясним, что в интересных для термодинамики случаях, когда число N и количество возможных уровней энергии ε_l очень велики, имеет место явление концентрации. Можно показать, что общее число всех возможных при наших условиях состояний ансамбля почти совпадает с максимальным значением G , которое мы намерены искать. Значит, мы

действительно найдем и наиболее вероятный набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ чисел заполнения.)

При больших значениях n по формуле Стирлинга $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$. Поэтому можно считать что $\ln(n!) \approx n(\ln n - 1)$.

i) Проведём теперь подсчёт квантовых состояний. Действуя методом Лагранжа отыскания условного экстремума, записав, что

$$\sum_l \ln a_l da_l + \lambda \sum_l da_l + \mu \sum_l \varepsilon_l da_l = 0 ,$$

найдем, что при любом l выполняется равенство

$$\ln a_l + \lambda + \mu \varepsilon_l = 0 \quad \text{и} \quad a_l = e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} ,$$

причем λ и μ подчинены условиям

$$\sum_l e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} = N , \quad \sum_l \varepsilon_l e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} = E .$$

Обозначая через $E/N = U$ среднюю энергию, приходящуюся на одну систему ансамбля, запишем полученный результат в следующем виде:

$$\frac{E}{N} = U = \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} ,$$

$$a_l = N \frac{e^{-\mu \varepsilon_l}}{\sum_l e^{-\mu \varepsilon_l}} = -\frac{N}{\mu} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_l} \ln \sum_l e^{-\mu \varepsilon_l} .$$

Дополнительные рассуждения, выясняющие физический смысл величины μ в термодинамической ситуации, естественно, приводят к тому, что

$$\mu = \frac{1}{kT} ,$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Мы к этому вернёмся позже.

ii) Возникает, как мы догадываемся, важная величина, называемая *статистической суммой*:

$$Z = \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} .$$

Теперь можно написать, как именно числа заполнения распределены по энергетическим уровням при данной абсолютной температуре:

$$a_l = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{Z} .$$

Можно показать (к этому тоже вернёмся), что энтропия системы имеет вид

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} = k \ln \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} + \frac{1}{T} \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}}{\sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}} .$$

iii) Подсчитаем, как ведет себя указанная энтропия при $T \rightarrow 0$. Пусть для общности нижнему уровню энергии отвечает n возможных состояний системы, т. е. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$, и пусть следующие m уровней тоже одинаковы, т. е. $\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$.

Проверьте, что тогда при $T \rightarrow +0$ мы имеем

$$S \sim k \ln \left(n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \frac{n \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m \varepsilon_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}{n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}} ,$$

откуда следует, что $S \sim k \ln n$ при $T \rightarrow +0$. В частности, в физически значимом случае, когда $n = 1$, предел точно равен нулю. Но даже если $n \neq 1$ и n не грандиозно, величина $k \ln n$ почти равна нулю, ввиду малости постоянной Больцмана ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Проделанная выкладка объясняет, почему в термодинамике, вслед за Нернстом, принимается, что при нулевом значении абсолютной температуры энтропия любой термодинамической системы одна и та же, и её можно считать равной нулю. Это положение называется *теоремой Нернста* или *третьим началом термодинамики*.

iv) Вычисления, проведённые выше, можно немного видоизменить, получив при этом как выражение энтропии, используемое в теории информации, так и физический смысл параметра μ .

Мы видели, что набор $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$, описывающий количество систем ансамбля, находящихся в состояниях $1, 2, \dots, l, \dots$ соответственно, может реализоваться следующим числом способов $G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l! \dots}$. Именно эту величину иногда называют *статистическим весом* такого набора состояний системы. Термин принадлежит Планку. Статистический

вес G события не равен вероятности P события, а лишь пропорционален ей ($P = G/K^N$, где K — число возможных состояний; обычно $1 \ll K \ll N$). Но статистический вес — целое число. При вычислении энтропии по Больцману берём логарифм от статистического веса. Если статистический вес окажется равным единице (когда все частицы системы находятся в одинаковых состояниях, например, как это происходит при нулевой абсолютной температуре системы), то энтропия будет равна нулю. Это согласуется с упомянутой выше теоремой Нернста (третьим началом термодинамики). Энтропия при этом аддитивна.

Если все числа $N, a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ большие, что мы, естественно, и предполагаем, то подавляющая часть наборов $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ будет сконцентрирована в области максимума величины G статистического веса. Именно поэтому Больцман в качестве энтропии брал (с точностью до коэффициента — постоянной Больцмана) логарифм максимума статистического веса.

Пользуясь формулой Стирлинга $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$, находим, что $G = c(N)/\prod_i a_i^{a_i+1/2}$, где числитель $c(N)$ зависит только от фиксированного значения N — общего числа элементарных подсистем нашей системы.

Тогда, взяв $\ln G$ и отделяя неизменяемую часть $\ln c(N)$, в соответствии с определением Больцмана $S := k \ln G$, имеем $S = -k \sum_i (a_i + \frac{1}{2}) \ln a_i + \text{const}$. Пренебрегая здесь величиной $1/2$ по сравнению с a_i , окончательно получаем

$$S = -k \sum_i a_i \ln a_i + \text{const}. \quad (5)$$

v) Найдя распределение

$$a_l = e^{-\lambda - \mu \varepsilon_l} = N_0 e^{-\mu \varepsilon_l},$$

мы сказали, что дополнительные рассуждения, выясняющие физический смысл величины μ в термодинамической ситуации, приводят к тому, что $\mu = \frac{1}{kT}$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Проведём теперь эти рассуждения после следующего замечания.

Можно заключить систему в неподвижные теплопроводящие стенки и без совершения механической работы квазистатически изменять её температуру. Изменение энергии системы равно $dE = \sum \varepsilon_i da_i$, а изме-

нение энтропии (в силу соотношения (5)) равно $dS = -k \sum \ln a_i da_i = k\mu \sum \varepsilon_i da_i$. Так как в рассматриваемом процессе $dE = T dS$, то $\mu = \frac{1}{kT}$.

Можно было бы рассуждать иначе, более формально. Подставить в формулу (5) значения $a_i = N_0 e^{-\mu \varepsilon_i}$ и показать, что $S = k\mu E + \text{const}$ и $\frac{\partial S}{\partial E} = k\mu$. Затем сопоставить это с классическим соотношением $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ и получить, что $\mu = \frac{1}{kT}$.

Обратите внимание, к тем же результатам мы пришли бы, если бы при тех же условиях искали экстремум энтропии — функции, представленной соотношением (5). Но, пожалуй, особенно следует обратить внимание на то, что фактически мы сейчас подтвердили распределение Гиббса, показав, что малая часть большой равновесной термодинамической системы распределена по энергии канонически.

d. *Распределение Гиббса, статистический интеграл и термодинамизация механики.*

i) Как уже упоминалось выше, наиболее общую и стройную в математическом отношении основу статистической механики и термодинамики предложил в 1902 году Гиббс.

Гиббс объединил идеи термодинамики и гамильтоновой механики. Он ввел замечательную математическую структуру статистической физики — гамильтонову систему, наделенную вероятностной мерой, эволюционирующей под действием гамильтонова потока в фазовом пространстве системы. Эта модель стала источником многочисленных задач и исследований теории динамических систем, активно ведущихся и сейчас. Она является основой, на которой обычно строится и ведётся современное изложение статистической термодинамики.

В фазовом пространстве Γ гамильтоновой системы Гиббс вводит называемое теперь *каноническим* распределение вероятностей состояний. Плотность ϱ этого распределения определяется гамильтонианом (энергией) $H = H(q, p)$ системы

$$\varrho := c \exp(-\beta H), \quad (6)$$

где $c = (\int_{\Gamma} \exp(-\beta H) dqdp)^{-1}$ — нормирующий множитель, а в физических системах $\beta = 1/k\tau$, k — постоянная Больцмана, τ — абсолютная температура.

В силу основной системы уравнений Гамильтона каноническое распределение инвариантно относительно действия гамильтонова потока (по-

сколькx инвариантны мера и гамильтониан).

Гамильтониан H может зависеть от параметров $a := (a_1, \dots, a_n)$, т. е. $H = H(q, p, a)$. Это могут быть параметры внешних воздействий типа перемещений поршня и изменения объёма газа.

ii) Гиббс указал следующий красивый процесс термодинамизации гамильтоновой механической системы. Это рассмотрение ещё раз покажет естественность и фундаментальность канонического распределения Гиббса.

Рассмотрим среднюю энергию

$$E(\beta, a) = \int_{\Gamma} H \varrho dqdp$$

и осредненные силы реакции связей, отвечающие параметрам a_i ,

$$A_i = - \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial a_i} \varrho dqdp .$$

Последние соотношения будем интерпретировать как уравнения состояния $A_i = A_i(\beta, a)$, $i = 1, \dots, n$.

Введя так называемый *статистический интеграл*

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} dqdp , \quad (7)$$

можем написать, что

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad A_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i}$$

и показать, вслед за Гиббсом, что 1-форма

$$\omega = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

представляется в виде τdS , где

$$S = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) . \quad (8)$$

Следовательно, форма ω удовлетворяет аксиомам двух начал термодинамики, а энтропией системы здесь является указанная функция S .

Можно проверить, что энтропия S допускает также следующее представление

$$S = -k \int_{\Gamma} \varrho \log \varrho \, dqdp, \quad (9)$$

где ϱ — плотность гиббсовского распределения (6).

iii) Продемонстрируем на примере замечательную эффективность техники статистических интегралов.

Пусть в нашем обычном пространстве \mathbb{R}^3 имеется сосуд D объема V , заполненный идеальным газом, представляющим из себя n слабо взаимодействующих подвижных частиц одинаковой массы m . Состояние каждой частицы определяется ее положением (три координаты) и импульсом (еще три числа). Гамильтониан системы (в данном случае кинетическая энергия) имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{|p_i|^2}{2m},$$

и статистический интеграл

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} = \int_{D^n} dq \int_{\mathbb{R}^{3n}} e^{-\beta H} dp = V^n \int_{\mathbb{R}^{3n}} e^{-\beta H} dp$$

Последний интеграл вычисляется явно, что даёт

$$Z = c \frac{V^n m^{3n/2}}{\beta^{3n/2}},$$

где положительный множитель c зависит только от n ; и, таким образом,

$$\ln Z = n \ln V - \frac{3n}{2} \ln \beta + \frac{3n}{2} \ln m + \ln c.$$

Найдём теперь связь энергии и абсолютной температуры системы

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3n}{2\beta} = \frac{3}{2} nk\tau,$$

а также давление

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{nk\tau}{V}$$

как обобщенную силу, отвечающую параметру V .

Перейдём к обозначениям классической термодинамики, заменив τ на T , k на R/N_A , nk на νR , где R — универсальная газовая постоянная, N_A — число Авогадро, $\nu = n/N_A$ — количество газа в молях. Теперь видно, что полученные соотношения превращаются соответственно в закон Джоуля $E = \frac{3}{2}\nu RT$ и закон Клапейрона $PV = \nu RT$.

Обратите внимание на то, что исходно гамильтониан системы нам здесь даже не был дан как функция температуры и внешнего параметра. Более того, выкладки не зависят от количества n молекул. Последнее может настораживать.

4. Добавление об энтропии.

а. Различные представления энтропии.

Напомним, что когда мы говорили о термодинамизации гамильтоновой механики, мы сказали, что Гиббс рассматривает в фазовом пространстве Γ гамильтоновой системы некоторое распределение вероятностей состояний системы, которое теперь называют *каноническим* распределением вероятностей состояний. Плотность ϱ этого распределения определяется гамильтонианом (энергией) $H = H(q, p)$ системы

$$\varrho := c \exp(-\beta H), \quad (10)$$

где $c = (\int_{\Gamma} \exp(-\beta H) dqdp)^{-1}$ — нормирующий множитель, а в физических системах $\beta = 1/k\tau$, k — постоянная Больцмана, τ — абсолютная температура.

Гамильтониан H , вообще говоря, может зависеть от параметров $a := (a_1, \dots, a_n)$, т. е. $H = H(q, p, a)$. Это могут быть параметры внешних воздействий типа перемещений поршня и изменения объёма газа.

Гиббс демонстрирует полезность канонического распределения следующими естественными определениями и соотношениями.

Он рассматривает среднюю энергию

$$E(\beta, a) = \int_{\Gamma} H \varrho dqdp$$

и осредненные силы реакции связей, отвечающие параметрам a_i ,

$$A_i = - \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial a_i} \varrho dqdp .$$

Последние соотношения он интерпретирует как уравнения состояния $A_i = A_i(\beta, a)$, $i = 1, \dots, n$.

Введя *статистический интеграл*

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\beta H} dqdp, \quad (11)$$

(порождающий основные термодинамические функции и соотношения) пишет, что

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad A_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i}$$

и показывает, что 1-форма $\omega = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$ представляется в виде τdS , где

$$S = k(\ln Z + \beta E) = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right). \quad (12)$$

В самом деле, $\tau dS = \beta^{-1} d(\ln Z + \beta E) = \beta^{-1} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i} da_i + \beta dE + E d\beta \right) = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i$.

Следовательно, форма ω удовлетворяет аксиомам двух начал термодинамики, а энтропией системы здесь является указанная функция S .

Можно проверить, что энтропия S допускает также следующее представление (основное в теории информации)

$$S = -k \int_{\Gamma} \varrho \log \varrho dqdp, \quad (13)$$

где ϱ — плотность гиббсовского распределения (10), которое можно записать в виде $\varrho = Z^{-1} e^{-\beta H}$. Тогда

$$-k \int_{\Gamma} \varrho \log \varrho dqdp = -k \int_{\Gamma} \varrho (\log Z^{-1} - \beta H) dqdp = k(\log Z + \beta E) = S.$$

в. Энтропия и каноническое распределение Гиббса.

Поняв важность и полезность канонического распределения Гиббса, к которому в дискретном варианте мы пришли, решая вопрос о числе заполнения квантовой системы, повторим почти ту же выкладку, но уже в достаточно общем виде, чтобы и теперь опять получить распределение Гиббса.

Рассмотрим изолированную термодинамическую систему в состоянии устойчивого равновесия, то есть в состоянии с максимальным значением энтропии при фиксированном неизменном значении E энергии системы. Пусть ρ плотность распределения вероятности состояний системы. На примере гамильтоновой системы проверим, что при указанных условиях максимуму энтропии соответствует именно распределение Гиббса ϱ .

Воспользуемся представлением 13 и будем искать экстремум функционала

$$\int_{\Gamma} \rho \ln \rho dqdp \text{ при условиях, что } \int_{\Gamma} H \rho dqdp = E \text{ и } \int_{\Gamma} \rho dqdp = 1.$$

Действуя методом Лагранжа, строим вспомогательный функционал

$$F = \int_{\Gamma} \rho \ln \rho dqdp + \lambda \int_{\Gamma} \rho dqdp + \mu \int_{\Gamma} H \rho dqdp,$$

приравниваем нулю его вариационную производную

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \ln \rho + 1 + \lambda + \mu H = 0,$$

и находим, что $\rho = Ce^{-\mu H}$. Постоянные C и μ находятся из двух исходных условий. В частности, если обозначить через β решение уравнения $\int_{\Gamma} H \rho dqdp = E$, где $\rho = e^{-\mu H} / \int_{\Gamma} e^{-\mu H} dqdp$, то мы получим распределение Гиббса.

с. Информация и энтропия (два слова).

Появление телеграфа и радиосвязи стимулировало разработку понятия информации и ее количественного описания.

Мерой информации, по-видимому, разумно считать меру изменения неопределенности, связанную с полученной информацией.

В простейшей ситуации, когда имеются две равноправные возможности, например когда случайная величина может иметь ровно два равновероятных значения 0 и 1 (выключено, включено), сообщение о её конкретном значении (состоянии) ликвидирует неопределенность. Напомним, что мера такой информации принимается за единицу и называется *битом* (bit — сокращение от binary digit — двоичная цифра).

Если в нашем распоряжении n ячеек, в каждой из которых с равной вероятностью может стоять 0 или 1, то сообщить о конкретном состоянии такого набора, значит сообщить n бит информации.

Всего различных таких двоичных векторов длины n очевидно 2^n .

Значит, чтобы идентифицировать один из M равновероятных (равновероятных) объектов, надо сообщить $m = \log_2 M$ бит информации (что, по-видимому, соответствует мере исходной неопределенности, которая при этом исчезает).

Теперь формальнее: пусть X — произвольная дискретная случайная величина, которая может принимать M различных значений x_i с вероятностями p_i соответственно.

Как учесть вероятности? Какую меру неопределенности (и информации) разумно связывать с такой случайной величиной?

Запишем только что полученный нами результат в следующем виде:

$m = \log M = M \cdot \frac{1}{M} \log M = \sum \frac{1}{M} \log M = -\sum \frac{1}{M} \log \frac{1}{M}$, где $\frac{1}{M}$ будем трактовать как вероятность появления (реализации, выбора) конкретного из этих M объектов. (Здесь и далее $\log = \log_2$.)

Надо полагать, что тогда в общем случае мы, наверное, должны прийти к величине $-\sum_{i=1}^M p_i \log p_i$. Мы сейчас подкрепим это предположение.

Величина $H(X) = -\sum p_i \log p_i$ называется *энтропией* дискретной случайной величины X . (По непрерывности считаем, что $0 \log 0 = 0$.)

Шеннон как квалифицированный инженер знал (как и вы) эту формулу, эту величину и её имя в термодинамике, поэтому ему было естественно сохранить термин *энтропия* и в теории передачи информации (теории информации), основы которой он разрабатывал.

Поэкспериментируем с этой формулой. Если вероятность p_i события x_i мала, то, надо полагать, информация о том, что произошло очень редкое событие, очень большая ($-\log p_i$). С другой стороны, если событие редкое, то на протяжении длительного периода наблюдений оно появляется крайне редко (в доле p_i от всего времени наблюдений). Поэтому осредненная по большому промежутку наблюдений информация, которую приносит такое событие (такое значение x_i случайной величины X), будет равна $-p_i \log p_i$.

Так что если $-\log p_i$ есть мера неопределенности и информации, связываемая с событием x_i , вероятность которого p_i , то $-p_i \log p_i$ есть среднестатистическое количество информации, которое приносит появление такого события, а тогда $H(X) = -\sum_{i=1}^M p_i \log p_i$ (математическое ожидание $-\log p_i$) есть среднее количество информации, которое несет единичное событие (значение) случайной величины X . Это же интерпретируется как средняя мера неопределенности значений случайной величины X .

Если, например, случайная величина X распределена так, что одно из её значений имеет вероятность 1, а остальные 0, то, конечно, никакой неопределённости тут уже нет и $H(X) = 0$, что естественно.

С другой стороны, пользуясь выпуклостью функции $-\log x$ и классическим неравенством Йенсена, можно проверить, что всегда

$$H(X) = -\sum_{i=1}^M p_i \log p_i \leq \log M = -\sum_{i=1}^M \frac{1}{M} \log \frac{1}{M}.$$

Это значит, что наибольшую возможную среднюю неопределённость в появлении её значений имеет равномерно распределённая случайная величина.

В непрерывном варианте, когда ρ — это плотность распределения

вероятностей на некотором пространстве X , энтропией такого распределения считается величина $-\int_X \rho \log \rho$, что соответствует термодинамической формуле 13.

d. *Энтропия и термодинамические модели в экономике (два слова).*

Всем хочется "математизировать" экономику, приближая её к ряду точных естественных наук, но все знают, что это действительно трудно в научном плане, а порой ещё и рискованно в плане ненаучном.

Тем не менее некоторые успешные примеры бывают стимулирующими и их следует обсуждать. Рассмотрим несколько простейших моделей, навеянных термодинамическими аналогиями.

Напомним сначала знакомую ситуацию из термодинамики. Два газа, находясь в ёмкости фиксированного объёма V , разделены неподвижной, но проводящей тепло перегородкой. Газы, находясь в независимых и неизменных объёмах V_1, V_2 , ($V_1 + V_2 = V$), через общую стенку (проводящую тепло перегородку) могут обмениваться энергией.

Ищется стационарное равновесное состояние этой системы из двух так контактирующих газов.

Совокупная энергия $E = E_1 + E_2$ газов постоянна. Нам при этом условии надо искать максимум энтропии $S = S_1 + S_2$ совокупной системы.

Рассматривая S как функцию одной из переменных E_1, E_2 , например, переменной E_1 , запишем необходимое условие $S'(E_1) = 0$ экстремума функции $S(E_1)$. Это условие равносильно равенству $\frac{\partial S_1}{\partial E_1}|_{V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}|_{V_2}$, что на языке термодинамики, как мы знаем, соответствует равенству температур $T_1 = T_2$ этих газов. Получили всем знакомый из повседневной жизни результат!

Теперь представим себе следующую простейшую модель пары контактирующих рынков или экономик. Скажем сначала, как будет имитироваться простейший рынок или экономика.

Будем считать, что рынок или экономика характеризуются парой натуральных чисел (N, E) , где N — число участников рынка, а E совокупный валовый продукт (например, выраженный в купюрах фиксированного достоинства). Совокупный продукт E может быть по-разному распределён между N участниками рынка. Это распределение, конечно, зависит от условий, в которых рынок или экономика действует. Мы сейчас рассмотрим свободную экономику или свободный рынок, когда ничто не мешает свободному распределению ресурсов E между N потребителями — участниками экономики или рынка.

Ситуация вполне аналогична размещению E шариков по N ячейкам. Как и в теории вероятностей, постулируем, что ни одно конкретное индивидуальное размещение не имеет преимуществ перед любым иным индивидуальным размещением, то-есть все индивидуальные размещения равновероятны.

Каждому значению E валового продукта можно сопоставить число $G(N, E)$ всех вариантов его распределения между N участниками рынка или экономики. Это число $G(N, E)$ называется *статистическим весом* состояния (N, E) , а величину $S = \log_2 G$ естественно называть *энтропией* этого состояния.

Теперь рассмотрим два таких рынка или две свободные экономики (N_1, E_1) , (N_2, E_2) , которые приведены в свободный контакт. Каково будет равновесное (наиболее вероятное) состояние совместной системы (N, E) ? Здесь $N = N_1 + N_2$, а $E = E_1 + E_2$.

Но именно эту задачу мы только что рассмотрели выше в термодинамическом варианте. Равновесие наступит при таком распределении \tilde{E}_1, \tilde{E}_2 валового продукта $E = \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2$ между двумя системами, когда $\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(\tilde{E}_1) = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(\tilde{E}_2)$, что на языке термодинамики означало бы равенство температур.

Это соображение, в частности, позволяет ввести понятие *температуры рынка* или *температуры экономики* (N, E) посредством классического термодинамического равенства $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$.

Например, если энтропия растёт слабо при увеличении валового продукта, то рынок считается близким к насыщению, он уже сильно разогрет, то есть находится при высокой температуре.

Одно важное замечание о термодинамических моделях в экономике. К ним надо относиться с особой осторожностью, когда в модели (N, E) число N не очень большое.

Успех статистических моделей физики, как уже неоднократно отмечалось, в значительной мере определяют два обстоятельства: максимум энтропии достигается на наиболее вероятном (и наиболее однородном) состоянии термодинамической системы, и, если система многочастичная, то этот максимум очень острый, то есть вероятность отклонения от этого состояния чрезвычайно мала (обычно убывает экспоненциально с величиной отклонения).

Можно было бы поставить важный вопрос о том, как же валовый

продукт или совокупный ресурс E распределён между N участниками рынка или экономики (N, E) в равновесном (наиболее вероятном) состоянии рынка или экономики. Но это в точности та же задача, которую мы рассмотрели, когда считали квантовые состояния и пришли к распределению Гиббса. Кстати, в экономической литературе распределение Гиббса, по-видимому, чаще, и до некоторой степени оправданно, называют распределением Больцмана, которое в конкретной ситуации и без общей идеологии действительно появилось раньше у Больцмана, обобщившего распределение Максвелла.

В качестве иного вполне содержательного и интересного примера продемонстрируем, как и на что может влиять государственное регулирование рынка. Мы опять рассмотрим контакт двух экономик, но на сей раз одна из них будет регулируемой, а другая свободной.

Регулируемую экономику будем имитировать в простейшей ("спиновой") модели, когда любой участник рынка может иметь доход либо 1, либо 0. Если N — общее число участников рынка (экономики), а n — число тех, кто имеет доход 1, то совокупный ресурс E такого рынка, очевидно, равен n . Число способов, которыми может реализоваться состояние $(N, E = n)$ равно числу сочетаний $\binom{N}{n}$. Энтропия такого макросостояния равна $S = \log_2 \binom{N}{n}$.

Она максимальна при $n = \frac{1}{2}N$ (считаем N большим и чётным). Примечательно, что при увеличении ресурса E за величину $n = \frac{1}{2}N$ энтропия в такой экономике не только не растёт, а уменьшается. Тем самым температура рынка становится отрицательной, чего никогда не бывает в свободном рынке.

Это значит, что если такой рынок или такая экономика (N, E) с регулируемым "спиновым" индивидуальным доходом участников и в состоянии, когда $E > \frac{1}{2}N$, приходит в контакт с открытым рынком и богатой открытой экономикой (которая всегда имеет положительную температуру), то, как это ни парадоксально, ресурс сначала потечёт в сторону богатой экономики, делая бедную ещё беднее.

В самом деле, система двух таких контактирующих экономик, идя к состоянию равновесия, должна будет по возможности увеличивать свою совокупную энтропию. Но для этого регулируемая система должна будет терять часть своих ресурсов, увеличивая энтропию своего состояния.

Кстати, подобная ситуация "отрицательной температуры" оказывается известна и в лазерной физике, когда внешние энергетические уровни

бывают заполнены плотнее внутренних. Такое "вывернутое" состояние неустойчиво и система, находящаяся в нём, охотно отдаёт часть своей энергии любой системе, с которой входит в контакт и которая имеет положительную температуру.

Таким образом, далеко не всё равно в каком порядке регулируемая экономика должна открываться свободному рынку. Можно сначала открыться, а потом делать собственный рынок свободным, а можно сначала его сделать свободным, дождаться его равновесного состояния и после этого открыться более богатому свободному рынку. В последнем случае будет стандартная для термодинамики ситуация двух "свободных систем" и поток энергии (ресурса) пойдёт в сторону меньших температур. Говорят, что Китай осуществил переход к рыночной экономике по второму варианту, что и сказалося.

За дальнейшей информацией в этой области мы отсылаем заинтересованного читателя к книге: В.М.Сергеев, Пределы рациональности. Термодинамический подход к теории экономического равновесия. М.: Фазис, 1999. Там о термодинамических моделях в экономике рассказано подробно, с обсуждениями и интересными сопоставлениями. Там же имеется богатая библиография. Доступен английский перевод: Victor Sergeev, The thermodynamic approach to market. arXiv:0803.3432v1 [physics.soc-ph] 24 Mar 2008.

Одно общее замечание. В последних примерах были рассмотрены модели рынков и экономик, способных обмениваться продуктом, но не самими участниками рынка, которые не мигрировали. В термодинамике мы тоже ограничились рассмотрением простейшей ситуации, когда состав термодинамической системы (например, число частиц газа) оставался неизменным. Природа всё же просит освободиться от этого ограничения, если мы желаем применять термодинамику, положим, к химическим реакциям или к фазовым переходам типа всем известного контакта двух фаз воды, жидкости и пара, когда в зоне контакта происходит не только обмен энергией, но и обмен составом (молекулами).

Надо сказать, что классики (Гиббс) уже имели это в виду и учли в следующей математической модели

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j, \quad (14)$$

обобщающей рассмотренную здесь феноменологическую модель термо-

динамической системы как дифференциальной формы

$$\tau dS = dE + \sum_{i=1}^n A_i da_i. \quad (15)$$

Теперь система может иметь несколько компонент (фаз), способных обмениваться составом. Коэффициенты μ_j называются *химическими потенциалами*. Слагаемое $\mu_j dN_j$, грубо говоря, соответствует энергетическим затратам, связанным с появлением в системе элементарного количества dN_j соответствующей компоненты (фазы).

Математическая структура модели как дифференциальной формы при таком её расширении не изменилась, поэтому изложенная ранее математическая часть теории вовсе не теряется. Более того, многое естественно и без дополнительной математической работы распространяется и на этот более общий случай. Конечно, появляются дополнительные соотношения и связи, которые и теперь надо будет обдумать, понять их физический смысл и содержание. В статистической части взамен канонического распределения Гиббса появляется, так называемый, большой канонический ансамбль, появляются соответствующая статистическая сумма и порождаемый ею большой термодинамический потенциал; вплотную возникает потребность исследования и математического моделирования фазовых переходов; возникает много новых вопросов и трудных задач, но опыт и общая ориентация, приобретённые при рассмотрении простейшей модели, описанной выше, весьма полезны. Это уже некоторый фундамент, позволяющий многое понимать и возводить дальнейшие конструкции не на песке.