УДК 544

В.П. Малышев, А.М. Макашева, Ю.С. Красикова

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан
(E-mail: eia_hmi@mail.ru)

Распределение и энтропия Больцмана как бесконечные сходящиеся последовательности

Равновесное распределение Больцмана является важным строгим инструментом определения энтропии, поскольку эта функция не измеряется, а только вычисляется в соответствии с законом Больцмана. На основе разработанного авторами коэффициента соразмерности дискретных и непрерывных одноименных распределений в статье проведен анализ статистической суммы в распределении Больцмана на соразмерность с несобственным интегралом одноименной функции в полном диапазоне членов ряда статистической суммы при различном сочетании температуры и шага варьирования (кванта) энергии частиц. Установлена сходимость ряда по признаку Коши–Маклорена и равная соразмерность ряда и несобственного интеграла одноименной функции в каждом единичном интервале изменения ряда и одноименной функции. Проведен анализ полученных формул для коэффициента соразмерности и статистической суммы, а также найдено общее выражение для полной и остаточной статистических сумм, которое может вычисляться с любой заданной точностью. Дана прямая расчетная формула для распределения Больцмана с учетом значений несобственного интеграла и коэффициента соразмерности. Для определения энтропии по новому выражению распределения Больцмана в виде ряда установлена сходимость одноименного несобственного интеграла. Однако коэффициент соразмерности интеграла и «энтропийного» ряда в каждом единичном интервале оказывается зависимым от номера члена ряда и поэтому не может быть использован для определения суммы ряда через несобственный интеграл. В этом случае расчет энтропии может быть проведен с заданной точностью с соответствующим числом членов ряда n при фиксированном значении статистической суммы, а при высоких температурах — прямым расчетом через коэффициент соразмерности и несобственный интеграл. Задаваемая точность статистической суммы оказывается математически тождественной доле частиц с энергией, превышающей заданный уровень энергетического барьера, равного энергии активации в уравнении Аррениуса. Перспектива развития предлагаемого метода выражения распределения и энтропии Больцмана состоит в установлении взаимосвязи величины кванта энергии $\Delta\varepsilon$ со свойствами системообразующих частиц, а также с учетом информационного вырождения термодинамической системы при бесконечно высокой температуре.

Ключевые слова: распределение, энтропия, последовательность, соразмерность, статистическая сумма, сходящийся ряд, анализ.

Введение

Равновесное распределение Больцмана является важнейшим, если не единственным строгим инструментом определения энтропии, поскольку эта функция не измеряется, а только вычисляется в соответствии с законом Больцмана [1, 2]:

$$P_i = \frac{N_i}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \Big/ \sum_{i=1}^{m} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \qquad (1)$$

где P_i — доля частиц с энергией ε_i; N_i — число частиц, обладающих этой энергией; N — общее число частиц; m — число учитываемых уровней энергии, которое может быть бесконечным; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Делитель дроби в (1) представляет собой сумму состояний частиц, или статистическую сумму, которая для различных объектов вычисляется тем или иным способом, включая прямой расчет по спектроскопическим данным, либо непрерывную величину с переходом от суммирования к интегрированию [3]. Однако суммирование и интегрирование не являются тождественными процедурами ни в физическом, ни в математическом отношениях, так как в первом случае необходим учет действительного квантования энергии, к чему обязывает смысл константы Больцмана, а во втором — различие возникает из неравенства $\Delta x \neq dx$ в дискретных и непрерывных распределениях даже при стремлении числа уровней энергии m к бесконечности.

Таким образом, вычисление статистической суммы является в той или иной степени приближенным. Однако при всей нетождественности непрерывных и дискретных распределений при некоторых условиях обеспечивается их соразмерность во всем диапазоне изменения функции, как это было показано нами ранее [4], и это создает возможность более строгого прямого расчета статистической суммы и вместе с ней энтропии.

Методика определения соразмерности статистической суммы в дискретном и непрерывном выражениях

Как известно, основой дифференциального и интегрального исчислений служит сводимость дискретных зависимостей к непрерывным при стремлении интервала варьирования аргумента Δx к бесконечно малой величине dx. Но взаимосвязь дискретных и непрерывных распределений может оказаться определенной и продуктивной при фиксированных интервалах варьирования Δx.

В наибольшей мере это проявляется при установлении сходимости ряда, т.е. суммы дискретных величин, с помощью интегрального признака сходимости Коши, Маклорена [5], согласно которому ряд $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$ сходится, если для функции $f(x)$, принимающей значения a_n в точках $x = n$, а именно $f(n) = a_n$, и при условии монотонного убывания $f(x)$ в области $x \geq n_0$ с соблюдением неравенства $f(x) \geq 0$, обеспечивается сходимость несобственного интеграла $\int_{n_0}^{\infty} f(x)\,dx$.

Тем самым этим признаком устанавливается определенная эквивалентность дискретного и непрерывного распределений переменной величины. В нашей работе [4] обоснована возможность расчета суммы ряда через несобственный интеграл одноименной функции, если для любого единичного интервала изменения ряда, $(n-1) \div n$, отношение интеграла одноименной функции в этом интервале, а следовательно ее среднего значения, к соответствующему члену ряда a_n является постоянным, независимым от n:

$$K = \frac{\int_{n-1}^{n} f(x)dx}{a_n} = const \neq f(n). \quad (2)$$

В этом случае и весь несобственный интеграл относится к сумме ряда с таким же коэффициентом соразмерности:

$$K = \frac{\int_{0}^{\infty} f(x)dx}{\sum_{n=1}^{\infty} a_n}. \quad (3)$$

Отсюда следует формула для расчета суммы ряда

$$S = \sum_{n=1}^{\infty} a_n = \frac{1}{K}\int_{0}^{\infty} f(x)dx. \quad (4)$$

Применительно к данному выражению статистическую сумму необходимо выразить через общий член ряда, задав некоторый интервал варьирования энергии $\Delta\varepsilon$ и с обеспечением первого уровня энергии, равного нулю, в виде

$$a_n = e^{-(n-1)\Delta\varepsilon/kT}, \quad (5)$$

а одноименную функцию $f(x)$ – в виде

$$f(x) = e^{-\frac{(x-1)\Delta\varepsilon}{kT}}. \quad (6)$$

Здесь следует иметь в виду, что дробь $\Delta\varepsilon/kT$ является для предпринимаемого анализа величиной постоянной, т.е. рассматривается, как обычно, изотермическое распределение функции при некотором заданном значении $\Delta\varepsilon$. Это не мешает в дальнейшем для полученных решений варьировать любые комбинации T и $\Delta\varepsilon$, в том числе и функционально связанные. Поэтому во всех выкладках данную дробь можно обозначить как $b = \Delta\varepsilon/kT$.

Но прежде следует убедиться в сходимости статистической суммы по признаку Коши, Маклорена, взяв несобственный интеграл:

$$\int_{0}^{\infty} e^{-(x-1)\Delta\varepsilon/kT}\,dx = \int_{0}^{\infty} e^{-bx+b}\,dx = -\frac{1}{b}\left|e^{-bx+b}\right|_{0}^{\infty} = \frac{e^b}{b} = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}. \quad (7)$$

Интеграл сходится для постоянных T и $\Delta\varepsilon$, поэтому сходится и статистическая сумма $\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n-1)b} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n-1)\Delta\varepsilon/kT}$.

Коэффициент соразмерности непрерывных и дискретных распределений (3) в данном случае выразится как

$$K = \frac{\int_{n-1}^{n} e^{-bx+b}dx}{e^{-(n-1)b}} = \frac{-\frac{1}{b}\left|e^{-bx+b}\right|_{n-1}^{n}}{e^{-(n-1)b}} = \frac{e^b-1}{b} = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right). \quad (8)$$

Этот коэффициент не зависит от n; следовательно, он применим для всего множества $\sum_{n=1}^{\infty} a_n$, которое имеет предел

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-bn+b} = \frac{1}{K}\int_{0}^{\infty} e^{-bx+b}\,dx = \frac{b}{e^b-1}\cdot\frac{e^b}{b} = \frac{e^b}{e^b-1} = \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}. \quad (9)$$

Таким образом, статистическая сумма, а вместе с ней и распределение Больцмана получают обобщенную математическую определенность, которая в привычной индексации переменных приобретет форму

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{(i-1)\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right) = e^{-\frac{i\Delta\varepsilon}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right). \tag{10}$$

В новой форме данная зависимость, как и выражения для коэффициента соразмерности (8) и статистической суммы (9), а вместе с этим и для математической энтропии Больцмана

$$H = -\sum_{i=1}^{\infty} P_i \ln P_i, \tag{11}$$

подходит не только для общего, но и численного анализа, а также прямого расчета всех обсуждаемых характеристик.

Анализ пределов изменения коэффициента соразмерности, статистической суммы и энтропии Больцмана

Коэффициент соразмерности (8) удобен для анализа пределов изменения в форме

$$K = \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1}{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}. \tag{12}$$

В методическом отношении важно убедиться в стремлении к полной соразмерности дискретного и непрерывного выражений статистической суммы при стремлении интервала варьирования энергии частиц к нулю. В самом деле, первоначально возникающая неопределенность

$$\lim_{\Delta\varepsilon\to 0} \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1}{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \frac{0}{0}$$

далее раскрывается по правилу Лопиталя, с результатом

$$\lim_{\Delta\varepsilon\to 0} \frac{d\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right)}{d\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)} = e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} \Rightarrow 1, \tag{13}$$

который указывает на отождествление сравниваемых распределений при $\Delta\varepsilon \to d\varepsilon$.

Но при очень грубом задании интервалов изменения энергии частиц получается противоположный результат, и рассматриваемые распределения становятся несоизмеримыми:

$$\lim_{\Delta\varepsilon\to \infty} \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1}{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \frac{\infty}{\infty} \Rightarrow \frac{d\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right)}{d\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)} = e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \infty. \tag{14}$$

Этим определяется неизбежность ошибок при прямой замене дискретной суммы на непрерывную.

Что касается влияния температуры на соразмерность дискретного и интегрального выражений статистической суммы, то из самой формулы коэффициента соразмерности следует противоположный характер этого влияния в сравнении с $\Delta\varepsilon$: при $T \to 0$ $K \to \infty$, а при $T \to \infty$ $K \to 1$. Подобное влияние вполне естественно, поскольку при бесконечно высокой температуре относительная роль любых заданных интервалов варьирования энергии сводится к нулю, а при абсолютном нуле температуры имеется только нулевой уровень энергии, и любой заданный интервал варьирования энергии по отношению к нулевому значению энергии становится бесконечно большим, определяя невозможность вообще каких-либо распределений.

Влияние температуры на величину статистической суммы (9) выражается пределами:

$$\lim_{T\to 0} \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{e^{\infty}}{e^{\infty} - 1} = 1, \tag{15}$$

$$\lim_{T\to \infty} \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{1}{1-1} = \infty. \tag{16}$$

Такие пределы связаны с тем, что при $T = 0$ существует только первый, нулевой уровень энергии, вклад которого в статистическую сумму всегда равен единице, что непосредственно следует из формулы (5). При бесконечно высокой температуре несобственный интеграл (7) становится расходящимся, и это по признаку Коши, Маклорена определяет несходимость одноименного ряда. Физическая картина подобного состояния весьма условна и сводится к своеобразному равномерному «размазыванию» конечного числа частиц по бесконечному разнообразию энергетических уровней [3] и даже находится в противоречии с информационным вырождением термодинамической системы при бесконечно высокой температуре, когда разнообразие системы определяется только общим числом частиц и соответствующим пределом энтропии [6-11]. Однако эта особенность выходит за пределы предпринимаемого анализа статистической суммы, который согласуется с существующим формальным подходом к подобному анализу [1-3]. Что касается влияния $\Delta\varepsilon$ на статистическую сумму, то оно и здесь противоположно воздействию температуры: при $\Delta\varepsilon \to 0$ эта сумма для данной температуры стремится к бесконечности, а при $\Delta\varepsilon \to \infty$ вся конечная энергия системы формально относится уже к первому «интервалу» и также формально становится нулевой с первым и единственным членом ряда, равным единице.

Теоретически и практически представляется целесообразной задача по определению достаточного числа членов статистической суммы для расчета ее с некоторой заданной точностью. Это необходимо для вычисления энтропии по формуле (11), которая сама по себе представляет новый ряд, требующий определения её суммы, в составе которой находится статистическая сумма (9). В рамках предпринятого подхода для рассмотрения подобной суммы в качестве сходящегося ряда данная задача имеет следующее решение.

Как показано в нашей работе [4], коэффициент соразмерности непрерывных и дискретных распределений (2) может быть использован не только для выражения полной суммы ряда (4), но и любой частичной суммы S_n через интеграл одноименной функции с верхним пределом n:

$$S_n = \frac{1}{K}\int_0^n f(x)dx. \tag{17}$$

Этот интеграл для рассматриваемой задачи определяется как

$$S_n = \sum_{n=1}^{n} a_n = \frac{1}{K}\int_0^n e^{-(x-1)b}dx = -\frac{1}{Kb}\left|e^{-bx+b}\right|_0^n = \frac{e^b}{Kb}\left(1 - e^{-bn}\right). \tag{18}$$

Подставляя сюда выражения для K (8) и $b = \Delta\varepsilon/kT$, получим формулу для расчета частичных сумм:

$$S_n = \sum_{n=1}^{n} a_n = \frac{e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}}-1}{e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}. \tag{19}$$

С ее помощью можно определить размер остаточной суммы, вычитая ее из полной суммы S (9):

$$R_n = S - S_n = \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1} - \frac{e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}}-1}{e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1} = \frac{e^{\frac{(1-n)\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}. \tag{20}$$

Отношение остаточной суммы к полной сумме ряда может служить критерием точности ее расчета при ограничении числом членов n. С помощью формул (20) и (9) находим

$$\frac{R_n}{S} = e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}}. \tag{21}$$

Вполне очевидно, что с увеличением учитываемых членов ряда вклад остаточной суммы уменьшается и ее доля, как и ошибка расчета, стремится к нулю. Но самое важное то, что отсюда можно непосредственно найти необходимое число членов ряда для расчета суммы ряда с заданной точностью, равной R_n/S в долях единицы:

$$n = -\frac{kT}{\Delta\varepsilon}\ln\frac{R_n}{S}. \tag{22}$$

Все выкладки данного раздела статьи, ранее подробно изложенные в нашей работе [12], подлежат численной проверке для конкретного представления о возможностях обсуждаемого подхода к анализу распределения Больцмана.

Однако выражение (21) еще более информативно, поскольку произведение $n\Delta\varepsilon$ имеет смысл произвольного значения энергии ε_n, начиная с которого все более высокие энергетические уровни (т.е. остаточные в полном диапазоне энергетического ряда) соотносятся с величиной kT, имеющей смысл запаса тепловой энергии вещества. Это позволяет рассматривать величину $\varepsilon_n = n\Delta\varepsilon$ в качестве какого-либо энергетического барьера, преодолению которого соответствует доля частиц, равная R_n/S. В свою очередь эта доля обретает смысл экспоненциального множителя в выражении для константы скорости в уравнении Аррениуса (в пересчете на мольные величины):

$$K = A_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} = A_0\frac{R_n}{S} = A_0 e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}}. \tag{23}$$

Этот же результат получается при использовании интегральных выражений для остаточной доли статистической суммы:

$$\frac{\int_{x=n}^{\infty} e^{-(x-1)b}dx}{\int_0^{\infty} e^{-(x-1)b}dx} = \frac{-\frac{1}{b}\left|e^{-bx+b}\right|_n^{\infty}}{\frac{1}{b}e^b} = \frac{\frac{1}{b}e^{-bn}e^b}{\frac{1}{b}e^b} = e^{-bn} = e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}}. \tag{24}$$

Равенство экспонент (23) и (24) обеспечивается соразмерностью соответствующих дискретных и непрерывных распределений, благодаря чему в их относительных величинах коэффициенты соразмерности сокращаются.

Полученная независимая трактовка статистического смысла экспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, помимо подтверждения всех предпринятых выкладок, позволяет еще более определенно подчеркнуть необходимость использования равновесных распределений в отображении кинетических процессов, в равной мере как и вероятностных представлений при воздействии химических, физических и механических факторов.

Но прежде необходимо убедиться в сходимости нового выражения энтропии (11) через найденную статистическую сумму (9) для распределения частиц по энергии P_i (10):

$$H = -\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{i\Delta\varepsilon}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right)ln\left[e^{-\frac{i\Delta\varepsilon}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right)\right]. \quad (25)$$

Данная сумма представляет собой функциональный ряд, общий член которого можно выразить с учетом обозначения постоянных для данного ряда величин $b = \Delta\varepsilon/kT$ и $A = e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1$ как

$$a_n = Ae^{-bn}ln\left(Ae^{-bn}\right). \quad (26)$$

Необходимым условием сходимости ряда по признаку Коши является

$$\lim_{n\to\infty} a_n = 0.$$

Тогда

$$\lim_{n\to\infty}\left(Ae^{-bn}\right)ln\left(Ae^{-bn}\right) = 0\cdot\infty.$$

Эта неопределенность раскрывается по правилу Лопиталя через дифференцирование дробного выражения a_n:

$$\lim_{n\to\infty}\frac{Aln\left(Ae^{-bn}\right)}{e^{bn}} = \frac{\infty}{\infty} \Rightarrow \frac{Adln\left(Ae^{-bn}\right)}{de^{bn}} = -\frac{A}{e^{bn}} \Rightarrow 0.$$

Необходимое условие соблюдается, но достаточное может быть установлено по интегральному признаку Коши, Маклорена. Здесь одноименной функцией для общего члена ряда (26) будет

$$f(x) = Ae^{-bx}ln\left(Ae^{-bx}\right). \quad (27)$$

В более общем виде эта функция может быть выражена как

$$f(X) = XlnX,$$

и она является экстремальной по условию

$$\frac{df(X)}{dX} = lnX + 1 = 0,$$

из которого следует значение

$$X_{ex} = e^{-1} \approx 0{,}3679,$$

соответствующее экстремальной величине $f(X_{ex})$.

Не менее примечательно, что при этом значении рассматриваемая функция имеет минимум

$$f(X_{ex}) = e^{-1}lne^{-1} = -e^{-1} \approx -0{,}3679.$$

Кроме того, при $X = 0$ $f(X) = 0$, поэтому монотонное изменение функции происходит после экстремума, что позволяет использовать эту часть функции для сопоставления с одноименным рядом для определения сходимости ряда по интегральному признаку Коши, Маклорена. Как показано в [4], в этом случае для соблюдения одинаковых интервалов монотонного изменения функции следует брать пределы интегрирования не от нуля, а от единицы и до бесконечности.

Несобственный интеграл функции (27) в пределах изменения a_n выразится как

$$\int_1^{\infty} f(x)dx = \int_1^{\infty} Ae^{-bx}ln\left(Ae^{-bx}\right)dx = \int_1^{\infty}(AlnA)\,e^{-bx}dx - \int_1^{\infty} Ab\,xe^{-bx}dx. \quad (28)$$

Это позволяет использовать табличные интегралы вида

$$\int e^{ax}\,dx = \frac{1}{a}e^{ax} \quad и \quad \int xe^{ax}\,dx = \frac{e^{ax}}{a^2}(ax-1).$$

Первый интеграл в (28) будет равен

$$\int_1^{\infty}(AlnA)\,e^{-bx}dx = AlnA\left(-\frac{1}{b}\right)\left|e^{-bx}\right|_1^{\infty} = \frac{AlnA}{be^b}. \quad (29)$$

Второй интеграл приводит к неопределенности:

$$\int_1^{\infty} Ab\,xe^{-bx}dx = \frac{A}{b}\left|-bxe^{-bx} - e^{-bx}\right|_1^{\infty} = \frac{A}{b}\left(-\infty\cdot 0 - 0 + be^{-b} + e^{-b}\right),$$

которая раскрывается по правилу Лопиталя

$$\lim_{x\to\infty}(bxe^{-bx}) = \lim_{x\to\infty}\frac{bx}{e^{bx}} = \frac{dbx}{de^{bx}} = \frac{1}{e^{bx}} = 0.$$

Тогда

$$\int_1^{\infty} Ab\,xe^{-bx}dx = \frac{A(b+1)}{be^b}. \quad (30)$$

Оба интеграла сходятся, и это же относится к их разности:

$$\int_1^{\infty} Ae^{-bx}ln\left(Ae^{-bx}\right)dx = \frac{AlnA}{be^b} - \frac{A(b+1)}{be^b} = \frac{A}{be^b}(lnA - b - 1) =$$
$$= \frac{1-e^{-b}}{b}(lnA - b - 1) = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right)\left[ln\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right) - \frac{\Delta\varepsilon}{kT} - 1\right]. \quad (31)$$

Поэтому сходится и одноименный ряд, а вместе с ним и энтропия Больцмана (25). Однако дискретное выражение этой энтропии, как и других одноименных рядов и функций, может приводить к одинаковому пределу лишь при некоторых граничных условиях. В общем случае, как показано выше, требуется установление независимости коэффициента соразмерности дискретных и непрерывных распределений от номера членов ряда, $K \neq f(n)$.

Этот коэффициент можно определять по частям интеграла (28), соотнося их алгебраическую сумму с соответствующим общим членом ряда:

$$K = \frac{\int_n^{n+1} f(x)dx}{a_n} = \frac{\int_n^{n+1}(AlnA)e^{-bx}dx - \int_n^{n+1} Abxe^{-bx}dx}{Ae^{-bn}ln(Ae^{-bn})}. \quad (32)$$

Для K находим решение

$$K = \frac{(AlnA)(-1/b)\left|e^{-bx}\right|_n^{n+1} - A/b\left|-bxe^{-bx} - e^{-bx}\right|_n^{n+1}}{Ae^{-bn}ln\left(Ae^{-bn}\right)} =$$
$$= \frac{\left[1-e^{-b}\right]lnA + e^{-b}(bn+b+1) - bn - 1}{b(lnA - bn)}. \quad (33)$$

Здесь среднее значение одноименной функции в каждом единичном интервале и соответствующая величина общего члена ряда меняют свое соотношение ($K = f(n)$), и поэтому определить сумму ряда через несобственный интеграл с помощью постоянного (независимого от n) выражения для коэффициента соразмерности оказывается в общем случае невозможным.

Однако при $n \to \infty$ такая возможность появляется, так как

$$\lim_{n\to\infty} K = \frac{e^{-b}bn - bn}{-b^2 n} = \frac{1-e^{-b}}{b} \neq f(n). \quad (34)$$

Более того, для этой области можно установить и влияние температуры, раскрывая обозначение b:

$$\lim_{\substack{n\to\infty\\ T\to\infty}} K = \lim_{\substack{n\to\infty\\ T\to\infty}} \frac{1-e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \frac{1-1}{0} = \frac{0}{0}. \quad (35)$$

Для устранения неопределенности воспользуемся правилом Лопиталя

$$\lim_{\substack{n\to\infty\\ T\to\infty}} K = \frac{d\left(1-e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\right)}{d\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)} = \frac{e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}\frac{\Delta\varepsilon}{k}(-T^{-2})}{\frac{\Delta\varepsilon}{k}(-T^{-2})} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = 1. \quad (36)$$

Полученные результаты подлежат численной проверке.

Во всяком случае, прямое вычисление энтропии по (25) с некоторой заданной точностью будет проще и к тому же открывается возможность нахождения фактического значения коэффициента соразмерности

$$K = \frac{\int_1^{\infty} Ae^{-bx}ln\left(Ae^{-bx}\right)dx}{\sum_{n=1}^{n'} Ae^{-bn}ln\left(Ae^{-bn}\right)}, \quad (37)$$

где n'— число членов ряда, обеспечивающих расчет суммы ряда с заданной точностью. Поскольку точность вычисления «энтропийного» ряда (25) определяется точностью вычисления статистической суммы, то значение n'можно находить по формуле (22).

Расчетная часть и примеры использования полученных формул

В таблице 1 приведены результаты расчетов коэффициента соразмерности K и статистической суммы $S = \sum_{n=1}^{\infty} a_n$ в широком диапазоне температур и характерного шага варьирования энергии частиц с округлением до четырех значащих цифр. При этом первый постоянный интервал варьирования энергии задан численно равным постоянной Больцмана, $\Delta\varepsilon = 1{,}3806505\cdot10^{-23} \approx 1{,}381\cdot10^{-23}$ Дж. Вычисления проводились с точностью до 7 разрядов числа в диапазоне $10^{-99}\div10^{99}$.

Таблица 1

Зависимость статистической суммы $S = \sum_{n=1}^{\infty} a_n$ (9) и коэффициента соразмерности K (8) от температуры T и интервала варьирования энергии частиц $\Delta\varepsilon$

T, К	S и K при $\Delta\varepsilon$, Дж									
	$1{,}381\cdot10^{-23}$		10^{-22}		10^{-21}		10^{-20}		10^{-19}	
	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K
0	1	∞	1	∞	1	∞	1	∞	1	∞
1	1,582	1,718	1,001	192,9	1,000	$3{,}94\cdot10^{29}$	1,000	$>10^{99}$	1,000	$>10^{99}$
10	10,51	1,052	1,940	1,468	1,001	192,9	1,000	$3{,}94\cdot10^{29}$	1,000	$>10^{99}$
50	50,50	1,010	7,415	1,076	1,307	2,248	1,000	$1{,}35\cdot10^{5}$	1,000	$5{,}53\cdot10^{60}$
100	100,5	1,005	14,31	1,037	1,940	1,468	1,000	192,9	1,000	$3{,}94\cdot10^{29}$
200	200,5	1,002	28,12	1,018	3,291	1,205	1,028	10,05	1,000	$1{,}48\cdot10^{14}$
300	300,5	1,002	41,92	1,012	4,662	1,131	1,098	4,217	1,000	$6{,}94\cdot10^{8}$
400	400,5	1,001	55,73	1,009	6,038	1,096	1,196	2,825	1,000	$4{,}04\cdot10^{6}$
500	500,5	1,001	69,53	1,007	7,415	1,076	1,307	2,248	1,000	$1{,}35\cdot10^{5}$
1000	1000	1,000	138,6	1,004	14,31	1,037	1,940	1,468	1,000	192,9
2000	2001	1,000	276,6	1,002	28,12	1,018	3,291	1,205	1,028	10,05
3000	3000	1,000	414,7	1,001	41,92	1,012	4,662	1,131	1,098	4,217
4000	4001	1,000	522,8	1,001	55,73	1,009	6,038	1,096	1,196	2,825
5000	5001	1,000	690,8	1,001	69,53	1,007	7,415	1,076	1,307	2,249
10^{4}	10^{4}	1,000	1381	1,000	138,6	1,004	14,31	1,037	1,940	1,468
10^{5}	10^{5}	1,000	$1{,}38\cdot10^{4}$	1,000	1381	1,004	138,6	1,004	14,31	1,037
10^{6}	10^{6}	1,000	$1{,}39\cdot10^{5}$	1,000	$1{,}38\cdot10^{4}$	1,000	1381	1,000	138,6	1,004

Из данных таблицы 1 следует, что при наименьшем шаге варьирования Δε = 1,381·10-23 Дж, начиная с 10 К, с точностью до 5 % и лучше статистическая сумма сопоставима по коэффициенту соразмерности с соответствующей интегральной величиной. При более грубом интервале варьирования Δε подобная сопоставимость сдвигается в область более высоких температур: для Δε = 10-22 Дж – начиная со 100 К, для Δε = 10-21 Дж – с 1000 К, для Δε = 10-20 Дж – с 104 К, для Δε = 10-19 Дж – с 105 К. При меньших температурах отождествление дискретного и непрерывного суммирования недопустимо.

Что касается самой величины статистической суммы, то она косвенно свидетельствует о необходимости учета все большего числа членов своей последовательности, разумеется, с некоторой заданной точностью вычисления каждого члена ряда. Исходя из того, что любая статистическая сумма начинается с единицы и продолжается убывающими членами, можно утверждать, что в этой сумме необходимо учесть, по крайней мере, число членов $n = S$. Это число увеличивается с повышением температуры и с уменьшением интервала варьирования $\Delta\varepsilon$. Так, для $\Delta\varepsilon = 1{,}381\cdot10^{-23}$ Дж и температуры 500 К потребуется учет более 500 членов суммы.

На самом деле, при низких температурах и больших интервалах варьирования энергии, для которых характерен крутой спад в распределении членов суммы, необходимое их число для расчетов этой суммы с заданной точностью гораздо больше S.

Более непосредственно и строго это раскрывается с помощью выведенной формулы (22) (табл. 2) с округлением до целых чисел в бóльшую сторону.

Таблица 2

Зависимость необходимого числа членов *n* от заданной точности расчета R_n/S суммы *S* при вариации шага $\Delta\varepsilon$ и температуры *T*

T, К	S и n при $\Delta\varepsilon = 10^{-22}$ Дж				S и n при $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж			
	S	n при R_n/S			S	n при R_n/S		
		10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}		10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
10	1,940	10	13	16	1,000	1	1	1
50	7,415	48	64	80	1,000	1	1	1
100	14,31	96	128	159	1,000	1	2	2
200	28,12	191	255	318	1,028	2	3	4
400	55,73	382	509	634	1,196	4	6	7
600	83,36	573	764	954	1,427	6	8	10
800	111,0	764	1018	1272	1,679	8	11	13
1000	138,6	954	1272	1590	1,940	10	13	16
2000	276,6	1908	2544	3180	3,291	20	26	32
3000	414,7	2862	3816	4770	4,662	29	39	48
4000	522,8	3816	5088	6360	6,038	39	51	64
5000	690,8	4770	6360	7950	7,415	48	64	80
10^4	1381	9540	12720	15900	14,31	96	128	159
10^5	$1{,}38\cdot10^4$	$9{,}54\cdot10^4$	$1{,}27\cdot10^5$	$1{,}59\cdot10^5$	138,6	954	1272	1590
10^6	$1{,}39\cdot10^5$	$9{,}54\cdot10^5$	$1{,}27\cdot10^6$	$1{,}59\cdot10^6$	1381	9540	12720	15900

Здесь, помимо более наглядного выражения возрастающей зависимости необходимого числа членов суммы от задаваемой точности расчета этой суммы и явного численного превосходства n по сравнению с величиной суммы S, во всех вариациях $\Delta\varepsilon$ и T приведены численные значения n, которые подлежат прямой проверке.

Это можно проиллюстрировать примером расчета a_n по формуле (5) при различных температурах, задав произвольное значение $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж (табл. 3). Здесь же приведены подсчитанные с округлением до четвертого знака после запятой, а следовательно с точностью 10^{-4}, значения суммы ряда (обозначены как S_n) и полные значения суммы, рассчитанные по формуле (9) (обозначены как S и представленные с большей точностью, 10^{-5}), а также долевые величины членов суммы, рассчитанные по формуле (10), с целью определения в дальнейшем энтропии по формуле (11).

Таблица 3

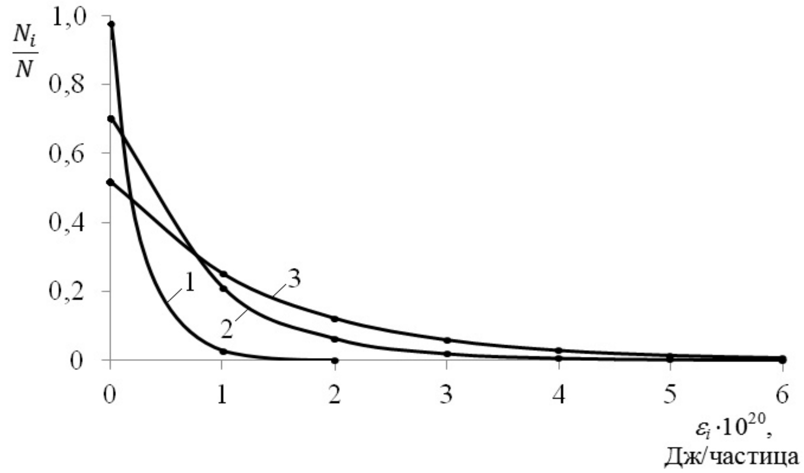
Распределение членов статистической суммы a_n и их долевых значений P_n в зависимости от температуры

n	200 К		400 К		600 К		800 К		1000 К	
	a_n	P_n	a_n	P_n	a_n	P_n	a_n	P_n	a_n	P_n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	0,9732	1	0,8364	1	0,7009	1	0,5955	1	0,5152
2	0,0268	0,0260	0,1636	0,1368	0,2991	0,2096	0,4045	0,2409	0,4848	0,2498
3	0,0007	0,0007	0,0268	0,0224	0,0895	0,0627	0,1636	0,0974	0,2350	0,1211
4	0	0	0,0044	0,0037	0,0268	0,0188	0,0662	0,0394	0,1139	0,0587
5	0	0	0,0007	0,0006	0,0080	0,0056	0,0268	0,0159	0,0552	0,0284
6	0	0	0,0001	0,0001	0,0024	0,0017	0,0108	0,0064	0,0268	0,0138
7	0	0	0	0	0,0007	0,0005	0,0044	0,0026	0,0130	0,0067
8	0	0	0	0	0,0002	0,0002	0,0018	0,0011	0,0063	0,0032
9	0	0	0	0	0,0001	0	0,0007	0,0004	0,0030	0,0016
10	0	0	0	0	0	0	0,0003	0,0002	0,0015	0,0008

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
11	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,0001	0,0007	0,0004
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0004	0,0002
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0002	0,0001
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_n	1,0275	-	1,1956	-	1,4268	-	1,6792	-	1,9408	-
S	1,02750	-	1,19561	-	1,42681		1,67922	-	1,94082	-
ΣP_n	-	1,000	-	1,000	-	1,000	-	1,000	-	1,000

Из таблицы 3 следует, что с заданной точностью расчета при учете семи значащих цифр и с округлением до 0,0001 статистические суммы совпадают как при почленном суммировании по формуле (5), так и при прямом расчете по формуле (9). Сравнивая с данными таблицы 2 при $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж с заданной точностью 10^{-4}, удостоверяемся в практическом совпадении необходимого числа членов для вычисления частичной суммы в таблице 3: при 200 К $n = 3$, при 400 К $n = 6$, при 600 К $n = 8$ и $n = 9$, при 800 К $n = 11$, при 1000 К $n = 13$ и $n = 14$. Это же относится и к долевому распределению P_n.

Зависимость абсолютного и долевого распределений членов статистической суммы от температуры по мере ее повышения становится более сглаженной и требует учета большего числа членов. На рисунке 1 представлена более наглядная картина изменения долевого содержания членов статистической суммы, а значит, и долевого распределения частиц от температуры и уровня энергии частиц. Эти данные непосредственно нужны для расчета энтропии системы.



1 – при 200 К, 2 – 600 К, 3 – 1000 К. Точки – a_n по формуле (5), линии – $f(x)$ по формуле (6)

Рисунок 1. Зависимость распределения частиц по энергиям от температуры

Соответственно, математическая энтропия системы по данным таблицы 3 и в соответствии с формулами (10) и (11) характеризуется следующей зависимостью от температуры:

T, К	200	400	600	800	1000
H	0,1266	0,5326	0,8703	1,1328	1,3441

Относительно невысокие значения энтропии вполне коррелируют с резкими распределениями статистических сумм в выбранном примере довольно грубой вариации уровней энергии с шагом $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж/частица. При меньшей величине $\Delta\varepsilon$, как отмечалось выше, потребовался бы учет гораздо большего числа членов — сотен и тысяч, и в этом случае точное знание ее предела по предложенной формуле (9) позволило бы применять обоснованные решения по ограничению числа членов суммы по формуле (22) с точностью, принимаемой для вычисления самой суммы. В свою очередь, это определило бы и точность расчета энтропии.

В связи с установленной возможностью прямого расчета интегральной энтропии распределения Больцмана по формуле (31) целесообразно сопоставить ее по формуле (37) с численным определением энтропии как суммы ряда, ограничиваясь вариацией температуры для $\Delta\varepsilon$ = 10^{-20} Дж/частица и достаточным числом членов ряда по формуле (22), применимой для вычисления статистической суммы. При этом можно определить точность расчета энтропии в сопоставлении с заданной точностью по (22) через вычисление последнего члена ряда:

$$a' = Ae^{-bn'}\ln\left(Ae^{-bn'}\right) \tag{38}$$

с отнесением его к частичной сумме ряда.

Соответствующие выражения для интегральной и суммарной энтропии имеют вид

$$H_{инт.} = -\int_1^\infty Ae^{-bx}ln\left(Ae^{-bx}\right)dx = -\frac{A}{be^b}(lnA - b - 1), \tag{39}$$

$$H_{сум.} = -\sum_{n=1}^{n'} Ae^{-bn}ln\left(Ae^{-bn}\right). \tag{40}$$

Результаты расчета $H_{сум.}$ с точностью определения n' до 0,0001, а также величины $-a_{n'}$ приведены в таблице 4.

Таблица 4

Интегральная $H_{инт.}$ и частично суммарная $H_{сум.}$ энтропия Больцмана, их соотношение $K = H_{инт.}/H_{сум.}$ при различных температурах

T, К	$H_{инт.}$	n'	$H_{сум.}$	K	$-a_{n'}$	$\frac{-a_{n'}}{H_{сум.}}$
400	0,5444	6	0,5324	1,0225	$9{,}03\cdot10^{-4}$	$1{,}70\cdot10^{-3}$
600	0,7870	8	0,8696	0,9050	$1{,}32\cdot10^{-3}$	$1{,}52\cdot10^{-3}$
800	0,9985	11	1,1324	0,8818	$6{,}67\cdot10^{-4}$	$5{,}89\cdot10^{-4}$
1000	1,1832	13	1,3492	0,8770	$8{,}10\cdot10^{-4}$	$6{,}03\cdot10^{-4}$
5000	2,7961	64	2,9317	0,9538	$1{,}63\cdot10^{-4}$	$5{,}57\cdot10^{-5}$
10^4	3,5317	128	3,6242	0,9745	$8{,}37\cdot10^{-5}$	$2{,}39\cdot10^{-5}$
10^5	5,9099	1272	5,9262	0,9972	$1{,}025\cdot10^{-5}$	$1{,}73\cdot10^{-6}$
10^6	8,2281	12720	8,2289	0,9999	$1{,}188\cdot10^{-6}$	$1{,}44\cdot10^{-7}$

Из этих данных следует, что суммарный коэффициент соразмерности K (37) с повышением температуры изменяется, стремясь к единице в соответствии с пределом K_n (36). Тем самым подтверждается корректность аналитически найденных и расчетных значений энтропии $H_{инт.}$ и $H_{сум.}$. При этом точность расчетов, заданная на основе точности расчета статистической суммы, в целом сохраняется и для вычисления энтропии, становясь еще более строгой для высоких температур. Не предвидится каких-либо нарушений установленных закономерностей и при вариации $\Delta\varepsilon$ — величины, по всей видимости, коррелирующей со свойствами системообразующих частиц.

Однако характер изменения фактического значения коэффициента соразмерности K по данным таблицы 4 требует пояснения. Закономерно стремясь с повышением температуры к единице, как это необходимо по условию (36), он при низких температурах даже превышает единицу, а в промежуточном диапазоне принимает некоторое наименьшее значение. Это указывает на воздействие какой-то особенности, присущей «энтропийному» ряду с общим членом (26) и соответствующей одноименной функции (27).

Эта особенность в общем виде раскрыта при анализе функции $XlnX$ с минимумом при $X = e^{-1}$ и значением минимума $f(X) = -e^{-1}$. Применительно к «энтропийному» варианту этой функции (27) ее производная выразится как

$$\frac{df(x)}{dx} = -Abe^{-bx}[lnA - bx + 1], \tag{41}$$

приравнивание которой нулю дает положение минимума при

$$x = \frac{lnA+1}{b}. \tag{42}$$

В свою очередь, этому положению при подстановке его в (27) соответствует постоянное значение

$$f_{\min}(x) = -e^{-1} \approx -0{,}3679,$$

как и для функции общего вида $XlnX$.

Координаты этого минимума при различных температурах приводятся в сводке

T, К	200	400	600	800	1000
x (42)	1,2686	1,4536	1,5340	1,5321	1,4654

Таким образом, минимум функции располагается между первым и вторым членами ряда (26), и это обусловливает особое значение коэффициента K, как это очевидно из рисунка 2 и более детально представлено в таблицах 5 и 6.

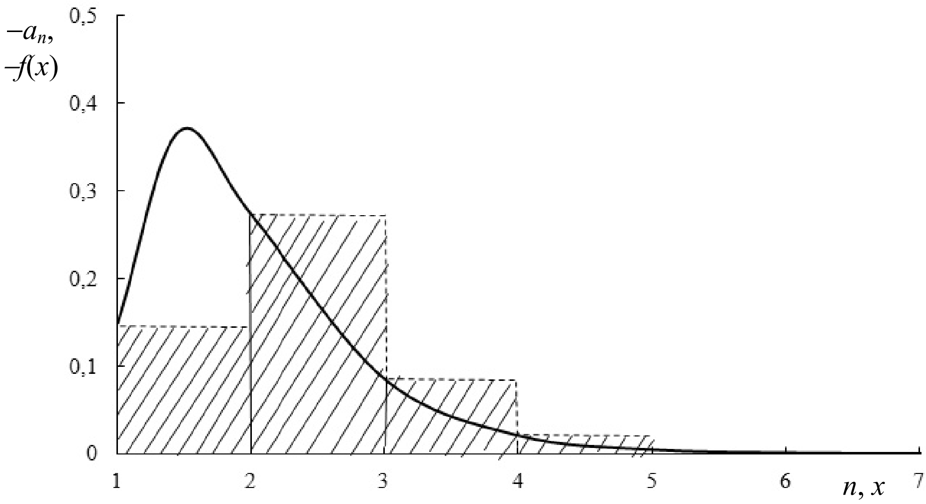


Рисунок 2. Зависимости a_n (26) – столбики и $f(x)$ (27) – линии для температуры 400 К

На рисунке в первом единичном интервале между n = 1 и n = 2 площадь под кривой (37) явно больше площади единичного прямоугольника, построенного на высоте a_1, и поэтому коэффициент соразмерности среднего значения функции (37) в этом интервале и значения a_1 больше единицы. Начиная со второго единичного интервала картина меняется на противоположную, вследствие чего она становится регулярной и при $n \to \infty$ приводит к пределу (34), а с повышением температуры — к пределу (35).

В таблице 5 содержатся результаты расчетов «энтропийного» ряда с точностью до 0,0001 при нескольких температурах, и они в общем повторяют только что отмеченные закономерности с их сглаживанием при повышении температуры при одной и той же величине максимума $-f(x) = e^{-1}$. При этом сумма ряда неуклонно возрастает как для каждой температуры, так и по мере ее повышения, стремясь к конечной величине и подтверждая сходимость ряда по интегральному признаку Коши, Маклорена.

Таблица 5

Члены «энтропийного» ряда a_n (26) и его суммы $\sum_{i=1}^{n} a_n$ при различных температурах с шагом варьирования $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж

n	200 К		400 К		600 К		800 К		1000 К	
	$-a_n$ (26)	$-\sum_{1}^{n} a_n$	$-a_n$ (26)	$-\sum_{1}^{n} a_n$	$-a_n$ (26)	$-\sum_{1}^{n} a_n$	$-a_n$ (26)	$-\sum_{1}^{n} a_n$	$-a_n$ (26)	$-\sum_{1}^{n} a_n$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0,0264	0,0264	0,1494	0,1494	0,2491	0,2491	0,3086	0,3086	0,3416	0,3416
2	0,0950	0,1231	0,2721	0,4215	0,3275	0,5766	0,3429	0,6515	0,3465	0,6881
3	0,0051	0,1264	0,0850	0,5065	0,1736	0,7502	0,2268	0,8783	0,2536	0,9437
4	0,0002	0,1266	0,0205	0,5270	0,0746	0,8247	0,1274	1,0057	0,1664	1,1101
5	0	-//-	0,0044	0,5314	0,0291	0,8538	0,0659	1,0717	0,1012	1,2113
6	0	-//-	0,0009	0,5324	0,107	0,8645	0,0325	1,1042	0,0590	1,2704
7	0	-//-	0,0002	0,5325	0,0038	0,8683	0,0155	1,1197	0,0335	1,3038

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
8	0	-//-	0	0,5326	0,0013	0,8696	0,0072	1,2660	0,0186	1,3224
9	0	-//-	0	-//-	0,0004	0,8701	0,0033	1,1302	0,0101	1,3325
10	0	-//-	0	-//-	0,0002	0,8702	0,0013	1,1317	0,0055	1,3380
11	0	-//-	0	-//-	0	0,8703	0,0007	1,1324	0,0029	1,3409
12	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0,0003	1,1326	0,0013	1,3424
13	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0,0001	1,1328	0,0008	1,3432
14	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0,0001	1,1328	0,0004	1,3437
15	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0	1,1329	0,0002	1,3439
16	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0,0001	1,3440
17	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0,0001	1,3441
18	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0	-//-	0	-//-

Что касается коэффициента соразмерности, то в соответствии с его выражением (33) он рассчитан для каждого единичного интервала в широком диапазоне n при различных температурах для $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж и представлен в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

Зависимость коэффициента соразмерности K_n (33) от номера ряда a_n (26) и температуры

n	K_n при T, К					
	200	400	600	800	1000	10000
1	9,1963	2,1331	1,3733	1,1470	1,0537	0,9776
2	3,3507	0,6120	0,7609	0,8359	0,8750	0,9773
3	0,3020	0,5405	0,6823	0,7667	0,8189	0,9769
4	0,2910	0,5151	0,6515	0,7362	0,7915	0,9766
5	0,2854	0,5022	0,6350	0,7191	0,7752	0,9763
6	0,2821	0,4943	0,6247	0,7081	0,7644	0,9761
7	0,2799	0,4890	0,6177	0,7005	0,7568	0,9758
8	0,2783	0,4852	0,6126	0,6948	0,7511	0,9755
9	0,2771	0,4823	0,6088	0,6905	0,7466	0,9753
10	0,2762	0,4801	0,6058	0,6871	0,7431	0,9731
20	0,2723	0,4706	0,5928	0,6722	0,7272	0,9732
30	0,2710	0,4705	0,5886	0,6673	0,7220	0,9719
40	0,2705	0,4662	0,5866	0,6649	0,7193	0,9709
50	0,2701	0,4665	0,5854	0,6635	0,7177	0,9702
100	0,2694	0,4636	0,5830	0,6607	0,7146	0,9682
1000	0,2688	0,4621	0,5809	0,6581	0,7118	0,9851
10^4	0,2688	0,4620	0,5807	0,6579	0,7115	0,9647
10^5	0,2688	0,4620	0,5807	0,6579	0,7115	0,9646
10^6	0,2688	0,4619	0,5807	0,6579	0,7115	0,9646
K (34)	0,2688	0,4619	0,5807	0,6579	0,7115	0,9646

Здесь наблюдается неуклонное понижение коэффициента соразмерности по мере повышения номера члена ряда со стремлением K_n к пределу (34), при котором наступит соразмерность этой части ряда с одноименной функцией. Эта тенденция усиливается с повышением температуры в соответствии со стремлением K_n к единице согласно пределу K_n (35) и к отождествлению суммы ряда с одноименной функцией. Так, при 10000 К уже с первых членов ряда он может быть с точностью до 0,01 представлен средним коэффициентом соразмерности K = 0,97 и напрямую рассчитан через интеграл одноименной функции (31). Однако при более низких температурах такое усреднение становится более грубым и требует специального подхода.

Тем не менее, поскольку при $n \to \infty$ «энтропийный» ряд становится соразмерным с одноименной функцией, имея предел K (34), то можно выразить энтропию с помощью этого коэффициента по интегралу (31):

$$H = -\frac{1}{k_\infty}\int_1^\infty f(x)\,dx = -\frac{b}{1-e^{-b}}\cdot\frac{1-e^{-b}}{b}\left[ln\left(e^b-1\right)-b-1\right] =$$
$$= 1+b-ln\left(e^b-1\right). \quad (43)$$

Результаты расчета по этой формуле (при $\Delta\varepsilon = 10^{-20}$ Дж) для различных температур в сопоставлении с прямым вычислением энтропии по сумме ряда (см. табл. 3) приведены в сводке

T, К	600	800	1000	5000	10^4	10^5	10^6
H (43)	1,3553	1,5182	1,6629	3,0035	3,6611	5,9313	8,2306
$H_{сум}$	0,8696	1,1324	1,3432	2,9317	3,6242	5,9262	8,2286
H (43) – $H_{сум}$	0,4857	0,3863	0,3197	0,0712	0,0369	0,0051	0,0017

Из этих данных следует, что приемлемая точность расчета энтропии по (43), начиная с 5000 К, составляет 2,4 % и достигает 0,021 % при 10^6 К. Что касается самой энтропии, то при $T \to \infty$ она устремляется в бесконечность:

$$\lim_{T\to\infty} H = 1+\frac{\Delta\varepsilon}{kT}-ln\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right) = 1+0-ln0 = \infty. \quad (44)$$

Этот результат относится к бесконечному множеству уровней энергии без учета числа физических носителей этих уровней. Как отмечено в книге А.А. Жуховицкого и Л.А. Шварцмана [3], для конечного числа частиц энтропия не может быть бесконечной. Авторы [6-11] показали, что при бесконечно высокой температуре происходит информационное вырождение термодинамической системы, при которой каждая частица может иметь отличный от всех других частиц уровень энергии по запрету заселенности любого энергетического уровня более чем одной частицей, с соответствующим ограничением энтропии.

В любом случае возможность свободного комбинирования условий, влияющих на расчет статистической суммы, распределения Больцмана и энтропии, расширяет пределы использования этих основополагающих физико-химических величин и закономерностей.

Заключение

1. На основании разработанного авторами коэффициента соразмерности дискретных и непрерывных одноименных распределений проведен анализ статистической суммы в распределении Больцмана на соразмерность с несобственным интегралом одноименной функции в полном диапазоне членов ряда статистической суммы при произвольном сочетании температуры и интервала (шага) варьирования энергии частиц. Установлена сходимость ряда по признаку Коши, Маклорена и равная соразмерность ряда и несобственного интеграла одноименной функции в каждом единичном интервале изменения ряда и одноименной функции.
2. Независимость коэффициента соразмерности от номера членов ряда

$$K = \frac{\int_{x=n-1}^{x=n} e^{-(x-1)\Delta\varepsilon/kT}dx}{e^{-(n-1)\Delta\varepsilon/kT}} = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1\right)$$

позволяет выразить полную статистическую сумму через этот коэффициент и определенное значение несобственного интеграла

$$\int_0^\infty e^{-(x-1)\Delta\varepsilon/kT}dx = \frac{kT}{\Delta\varepsilon}e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

в виде расчетной формулы

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n-1)\Delta\varepsilon/kT} = \frac{1}{K}\int_0^\infty e^{-(x-1)\Delta\varepsilon/kT}dx = \frac{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}}{e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}-1}.$$

Соответственно, распределение Больцмана, необходимое для расчета энтропии по формуле $H = -\sum_{i=1}^{\infty} P_i \ln P_i$, получает прямое выражение

$$P_i = e^{-\frac{i\Delta\varepsilon}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right).$$

3. В рамках этой же соразмерности определена возможность расчета необходимого числа членов суммы для вычисления ее с заданной точностью, равной отношению остаточной и полной сумм ряда R_n/S, в виде формулы

$$n = -\frac{kT}{\Delta\varepsilon}\ln\frac{R_n}{S}.$$

Задаваемая точность статистической суммы ряда R_n/S раскрывает смысл экспоненциального множителя в уравнении Аррениуса как доли частиц с энергией выше энергетического уровня (активационного барьера) ε_n:

$$\frac{R_n}{S} = e^{-\frac{n\Delta\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

4. Анализ полученных выражений для коэффициента соразмерности и статистической суммы устанавливает ее тождество с одноименным несобственным интегралом только в области $\Delta\varepsilon \to 0$ и $T \to \infty$. В остальных комбинациях $\Delta\varepsilon$ и T прямая замена статистической суммы несобственным интегралом сопровождается ошибкой, доходящей до $K \to \infty$ при $\Delta\varepsilon \to \infty$ и $T \to 0$. Поэтому найденное общее выражение для полной статистической суммы является аналитически корректным.

5. Эта сумма при различных комбинациях $\Delta\varepsilon$ и T может изменяться от единицы (при $T \to 0$ или $\Delta\varepsilon \to \infty$) до бесконечности (при $T \to \infty$ или $\Delta\varepsilon \to 0$), соответственно определяя либо крутой спад, либо полную равномерность распределения членов суммы, а тем самым близкую нулю либо бесконечно большую энтропию системы. В любом случае прямой расчет статистической суммы, а также долевого распределения частиц по энергиям в соответствии с законом Больцмана позволяет более строго применять этот закон к различным задачам статистической физики и физической химии.

6. Для определения энтропии по новому выражению распределения Больцмана в виде ряда

$$H = -\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\frac{i\Delta\varepsilon}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right) ln\left[e^{-\frac{i\Delta\varepsilon}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right)\right]$$

установлена сходимость одноименного несобственного интеграла

$$\int_1^{\infty} e^{-\frac{\Delta\varepsilon x}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right) ln\left[e^{-\frac{\Delta\varepsilon x}{kT}}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right)\right] dx == \frac{kT}{\Delta\varepsilon}\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right)\left[ln\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right) - \frac{\Delta\varepsilon}{kT} - 1\right].$$

Однако коэффициент соразмерности интеграла и ряда в каждом единичном интервале оказывается зависимым от номера члена ряда и поэтому не может быть использован для строгого определения суммы ряда через несобственный интеграл. В этом случае расчет энтропии может быть проведен с заданной точностью с соответствующим числом членов ряда n.

7. Несоразмерность «энтропийного» ряда и одноименной функции вызывается ее экстремальным характером, который проявляется в первых членах ряда. При экстраполяции его в бесконечность достигается соразмерность ряда и одноименной функции

$$\lim_{n\to\infty} K = \frac{1 - e^b}{b} \neq f(n),$$

и энтропия ряда может быть выражена через несобственный интеграл одноименной функции

$$\lim_{n\to\infty} H = 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{kT} - ln\left(e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} - 1\right).$$

Однако корректный расчет энтропии по этой формуле возможен только для высоких температур по условию

$$\lim_{\substack{n\to\infty \\ T\to\infty}} K = 1,$$

когда энтропия устремляется в бесконечность:

$$\lim_{\substack{n\to\infty \\ T\to\infty}} H = \infty.$$

8. Перспектива развития предлагаемого метода выражения распределения и энтропии Больцмана состоит в установлении взаимосвязи величины кванта энергии $\Delta\varepsilon$ со свойствами системообразую-

щих частиц, а также с их числом, определяющим максимальную различимость этих частиц по их энергии при бесконечно высокой температуре.

Список литературы

1 Больцман Л. Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. Общие вопросы физики / Л. Больцман. — М.: Наука, 1984. — 590 с.

2 Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана / К. Черчиньяни; пер. с англ. — М.: Мир, 1978. — 496 с.

3 Жуховицкий А.А. Физическая химия: учеб. для вузов / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1987. — 688 с.

4 Малышев В.П. О взаимосвязи и соразмерности дискретных и непрерывных зависимостей / В.П. Малышев, А.М. Макашева, Ю.С. Зубрина // Доклады Национальной академии наук Республики Казахстан. — 2016. — № 1. — С. 49–56.

5 Бронштейн М.Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов / М.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. — 13-е изд., испр. — М.: Наука, 1987. — 544 с.

6 Малышев В.П. Основы термодинамики вещества при бесконечно высокой температуре / В.П. Малышев. — Алма-Ата: Наука, 1986. — 64 с.

7 Малышев В.П. Об информационном вырождении термодинамической системы при изобарическом нагревании до бесконечно высокой температуры / В.П. Малышев, Ш.А. Бисенбаева, З.М. Мулдахметов // Доклады Академии наук СССР. — 1991. — Т. 318. — № 2. — С. 368–371.

8 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение / В.П. Малышев. — Алматы: Ғылым, 1994. — 376 с.

9 Malyshev V.P. Thermodynamics of matter at infinite high temperature / V.P. Malyshev, Sh.A. Kuspekova, A.M. Nurmagambetova (Makasheva) // Proceedings of the 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists "WATOC'99". — London, 1999. — P. 222.

10 Турдукожаева (Макашева) А.М. Применение распределения Больцмана и информационной энтропии Шеннона к анализу твердого, жидкого и газообразного состояний вещества (на примере металлов): автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра техн. наук: 05.16.08 «Нанотехнологии и наноматериалы» / А.М. Турдукожаева (Макашева). — Караганда, 2008. — 36 с.

11 Malyshev V.P. New physical and chemical constants and prospects of its use for the explicit expression of thermodynamic functions / V.P. Malyshev, A.M. Turdukozhaeva // Journal of Chemistry and Chemical Engineering, ISSN 1934-7375, USA, David Publishing Company. — 2013. — Vol. 7. — No. 5. — P. 468–482.

12 Малышев В.П. Распределение Больцмана как бесконечная последовательность и сходящийся ряд / В.П. Малышев, Ю.С. Зубрина (Красикова), А.М. Макашева // Вестн. НАН РК. — 2017. — №1. — С. 49–58.

13 Malyshev V.P. Analytical determination of the statistic Sum and the Boltzmann distribution / V.P. Malyshev, Ju.S. Zubrina, A.M. Makasheva // Abstracts of the XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2017. — Novosibirsk: Akademgorodok, 2017. — P. 74.

В.П. Малышев, А.М. Мақашева, Ю.С. Красикова

Больцман таратуы және энтропиясы шексіз жинақталатын жүйелілік ретінде

Мақалада авторлармен дайындалған үзік-үзік және үздіксіз бір аттас таратудың мөлшерлестік коэффициенттері негізінде бөлшектердің энергиясының қадамын түрлендіру (квант) және температураның әртүрлі үйлесімінде статистикалық сомма қатары мүшелерінің толық ауқымында, бір аттас функцияның меншіксіз интегралымен мөлшерлестікте Больцман таратуының статистикалық соммасына талдау жасалған. Қатардың Коши, Маклореннің белгілері бойынша жинақтылығы және әр бірлік интервалында бір аттас функциясы және қатардың өзгеруінде бір аттас функцияның меншіксіз интегралы және қатардың тең мөлшерлестігі орнатылған. Статистикалық сомма мен мөлшерлестік коэффициент үшін алынған формулаларға талдау жасалды, сонымен қатар кез келген берілген дәлдікпен толық және қалдықты статистикалық сомма үшін жалпы өрнек анықталды. Мөлшерлестік коэффициент пен меншіксіз интеграл мағынасының есебімен Больцман таратуы үшін тікелей есептеу формуласы берілген. Больцман таратуының жаңа өрнегі бойынша энтропияны анықтау үшін бір аттас меншіксіз интегралдың жинақтылығы қатар ретінде орнатылған. Алайда интегралдың мөлшерлестік және «энтропиялық» қатарының коэффициенті, әр дара интервалда қатар мүшесінің нөміріне тәуелді болады, сондықтанда меншіксіз интеграл арқылы қатар соммасын анықтау үшін пайдаланылмайды. Бұл жағдайда энтропияны есептеу статистикалық сомманың тиянақталған мағынасында n қатары мүшелерінің санына сәйкес белгіленген дәлдікпен, ал жоғары температурада меншіксіз интеграл және мөлшерлестік коэффициенті арқылы тікелей есептеумен жүргізілуі мүмкін. Статистикалық сомманың қойылатын дәлдігі Аррениус теңдігінде тең энергия белсендірілуінің энергетикалық кедергісінің тағайындалған деңгейін арттыратын, математикалық теңбе-тең үлестің бөлік энергиясы болып табылады. Больцман энтропиясы мен таратуы әдісінің ұсынылып отырған даму болашағы жүйе жасаушы бөлшектер қасиеттерімен $\Delta\varepsilon$ квант энергиясының шамасымен өзарабайланыс орнатудан, сонымен қатар шексіз жоғары температурадағы термодинамикалық жүйеде ақпараттық өрнекті есептеуден тұрады.

Кілт сөздер: тарату, энтропия, тиянақталған, мөлшерлестік, статистикалық сомма, қатар мүшелері, талдау.

V.P. Malyshev, A.M. Makasheva, Yu.S. Krasikova

Distribution and entropy of Boltzmann as infinite convergent consequences

The equilibrium Boltzmann distribution is an important and strict tool for the definition of entropy, since this function is not measured and only calculated in accordance with the Boltzmann law. On the basis of the coefficient of proportionality of discrete and continuous similar distributions developed by the authors, an analysis is made of the partition function in the Boltzmann distribution to the commensurability with the improper integral of the function of the same name in the full range of the terms of the partition function for different combinations of temperature and the step of varying the particle energy. The convergence of the series based on the Cauchy and Maclaurin criterion and the equal proportionality of the series and the improper integral of the function of the same name in each unit interval of variation of the series and the function of the same name are established. The obtained formulas for the coefficient of proportionality and the partition function are analyzed, and a general expression is found for the total and residual statistical sums, which can be calculated with any given accuracy. Given a direct calculation formula for the Boltzmann distribution, taking into account the values of the improper integral and the coefficient of proportionality. To determine the entropy from the new expression for the Boltzmann distribution in the form of a series, the convergence of the improper integral with the same name is established. However, the coefficient of proportionality of the integral and the «entropy» series in each unit interval turns out to be dependent on the number of the term of the series and therefore can not be used to determine the sum of the series in terms of an improper integral. In this case, the calculation of the entropy can be carried out with a specified accuracy with a corresponding number of terms of the series n for a fixed value of the partition function, and at high temperatures – by direct calculation through the coefficient of proportionality and the improper intergal. The given accuracy of the statistical sum turns out to be mathematically identical to the fraction of particles with an energy exceeding a given energy barrier level equal to the activation energy in the Arrhenius equation. The prospect of the development of the proposed method for expressing Boltzmann's distribution and entropy is to establish the relationship between the quantum of energy $\Delta\varepsilon$ and the properties of system-forming particles, and also taking into account the information degeneracy of the thermodynamic system at an infinitely high temperature.

Keywords: distribution, entropy, consistency, commensurability, statistical sum, convergent series, analysis.

References

1 Boltzmann, L. (1984). *Izbrannye trudy. Molekuliarno-kineticheskaia teoriia hazov. Termodinamika. Statisticheskaia mekhanika. Teoriia izlucheniia. Obshchie voprosy fiziki [Selected works. The molecular-kinetic theory of gases. Thermodynamics. Statistical mechanics. Radiation Theory. General questions of physics]*. Moscow: Nauka [in Russian].

2 Cercignani, C. (1978). *Teoriia i prilozheniia uravneniia Boltsmana [The theory and application of the Boltzmann equation]*. Moscow: Mir [in Russian].

3 Zhuhovickij, A.A., & Shvarzman, L.A. (1987). *Fizicheskaia khimiia [Physical chemistry]*. Moscow: Metallurhiia [in Russian].

4 Malyshev, V.P., Makasheva, A.M., & Zubrina, Ju.S. (2016). O vzaimosviazi i sorazmernosti diskretnykh i nepreryvnykh zavisimostei [On the relationship and proportionality of discrete and continuous dependencies]. *Doklady Natsionalnoi akademii nauk Respubliki Kazakhstan – Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 1,* 49–56 [in Russian].

5 Bronstein, M.N., & Semendjaev, K.A. (1987). *Spravochnik po matematike dlia inzhenerov i uchashchikhsia vtuzov [Handbook of mathematics for engineers and technical colleges students]*. Moscow: Nauka [in Russian].

6 Malyshev, V.P. (1986). *Osnovy termodinamiki veshchestva pri beskonechno vysokoi temperature [Fundamentals of thermodynamics of matter at an infinitely high temperature]*. Alma-Ata: Nauka [in Russian].

7 Malyshev, V.P., Bisenbaeva, Sh.A., & Muldahmetov, Z.M. (1991). Ob informatsionnom vyrozhdenii termodinamicheskoi sistemy pri izobaricheskom nahrevanii do beskonechno vysokoi temperatury [On information degeneration of a thermodynamic system under isobaric heating to an infinitely high temperature]. *Doklady Akademii nauk SSSR – Reports of the Academy of Sciences of the USSR, 318, 2,* 368-371 [in Russian].

8 Malyshev, V.P. (1994). *Veroiatnostno-determinirovannoe otobrazhenie [Probabilistic and deterministic mapping]*. Almaty: Gylym [in Russian].

9 Malyshev, V.P., Kuspekova, Sh.A., & Nurmagambetova (Makasheva), A.M. (1999). Thermodynamics of matter at infinite high temperature. *Proceedings of the 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists "WATOC'99"*. (pp. 222). London.

10 Turdukozhaeva (Makasheva), A.M. (2008). Primenenie raspredeleniia Boltsmana i informatsionnoi entropii Shennona k analizu tverdoho, zhidkoho i hazoobraznoho sostoianiia veshchestva (na primere metallov) [Application of Boltzmann distribution

and information entropy of Shannon to the analysis of solid, liquid and gaseous states of matter (on metals)]. *Extended abstract of Doctor's thesis.* Karaganda [in Russian].

11 Malyshev, V.P., & Turdukozhaeva, A.M. (2013). New physical and chemical constants and prospects of its use for the explicit expression of thermodynamic functions. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 7,* 5, 468-482.

12 Malyshev, V.P., Zubrina (Krasikova), Ju.S., & Makasheva, A.M. (2017). Raspredelenie Boltsmana kak beskonechnaia posledovatelnost i skhodiashchiisia riad [The Boltzmann distribution as an infinite sequence and a convergent series]. *Vestnik Natsionalnoi akademii nauk Respubliki Kazakhstan – Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 1,* 49-58 [in Russian].

13 Malyshev, V.P., Zubrina, Ju.S., & Makasheva, A.M. (2017). Analytical determination of the statistic Sum and the Boltzmann distribution. *Abstracts of the XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2017* (pp. 74). Novosibirsk: Akademgorodok.