энергии, большой по сравнению с расстоянием между уровнями энергии системы) представляет собой число возможных значений, которое может принимать отдельное квантовое число в интервале δE, и зависит от δE. Но при любом значении δE самые неблагоприятные оценки показывают, что величина $(d\varphi/d\varepsilon)\,\delta E$ не может превышать, скажем, 10^{100} и не может быть меньше 1. Логарифм этой величины лежит, следовательно, где-то между 0 и 230 и пренебрежимо мал по сравнению с первым членом, который имеет порядок 10^{24}. Таким образом, в правой части (39) вторым членом можно пренебречь. Мы приходим к выводу, что для макроскопической системы число состояний в интервале энергий от E до $E+\delta E$ обладает следующими свойствами:

$$\boxed{\text{Для } E \not\approx E_0 \quad \begin{array}{ll} \ln\Omega(E) \text{ не зависит от } \delta E; & (40) \\ \ln\Omega(E) \sim f. & (41) \end{array}}$$

Это значит, что если энергия E достаточно далека от энергии основного состояния системы, $\ln\Omega$ не зависит от величины выбранного интервала энергии и по порядку величины равен числу степеней свободы системы.

3.6. Ограничения, равновесие и необратимость

Подведем итог нашим выводам, которые будут неоднократно использованы при рассмотрении макроскопических систем. Исходной точкой наших рассуждений является изолированная система *).

Мы знаем, что такая система удовлетворяет определенным условиям, которые можно задать, указав значения некоторых макроскопических параметров системы. Эти условия ограничивают число возможных состояний, в которых может находиться система, сводя их к некоторому числу *доступных состояний*, согласующихся с ограничениями, наложенными на систему. Число доступных состояний Ω оказывается зависящим от наложенных на систему ограничений, так что $\Omega=\Omega(y)$ есть функция некоторых макроскопических параметров системы.

Пример. Рассмотрим показанную на рис. 3.8, *а* систему. Это идеальный газ, находящийся в левой части сосуда V_i. Правая часть сосуда пуста. В этом случае перегородка, разделяющая обе части сосуда, действует как ограничение, уменьшающее число доступных состояний до значения, при котором все молекулы находятся в левой части сосуда. Поэтому число доступных состояний газа зависит от объема левой части сосуда, т. е. $\Omega=\Omega(V_i)$.

Статистическое описание системы заключается в вероятностных утверждениях об *ансамбле* систем, каждая из которых подвержена одинаковым ограничениям. Если система находится в равновесии, то с равной вероятностью ее можно найти в любом из Ω доступных

*) Любую неизолированную систему можно считать частью изолированной системы.

состояний, и наоборот. Если систему нельзя обнаружить с равной вероятностью в любом из Ω доступных состояний, то ее статистическое описание будет зависеть от времени *). В этом случае в системе будут происходить изменения, направленные к тому, чтобы достичь равновесного состояния, при котором она с равной вероятностью будет находиться в каждом из Ω доступных состояний. Все эти утверждения составляют содержание наших основных постулатов (18) и (19).

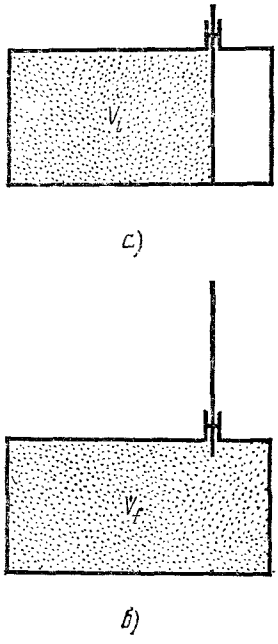

Рис. 3.8. Идеальный газ в ящике. а) Начальное положение: с помощью заслонки газ удерживается в левой половине ящика объемом V_i. б) Конечное положение: прошло много времени после того, как заслонка была убрана. Газ распространился на весь объем V_f ящика.

Рассмотрим изолированную систему, находившуюся вначале в равновесии в условиях, когда она имела Ω_i доступных состояний. Она с равной вероятностью может быть найдена в любом из них. Допустим, что мы сняли некоторые из первоначально существовавших ограничений (например, убрали перегородку в случае, изображенном на рис. 3.8). Так как теперь система подвержена меньшим ограничениям, чем раньше, то число доступных ей состояний не может уменьшиться. В обычных условиях оно должно сильно возрасти. Обозначив через Ω_f новое число доступных состояний, мы имеем

$$\Omega_f \geqslant \Omega_i. \tag{42}$$

Немедленно после снятия начальных ограничений вероятность нахождения системы в любом из состояний останется прежней. Так как сначала она с равной вероятностью находилась в любом из Ω_i состояний, то и немедленно после снятия ограничений она будет с равной вероятностью находиться в каждом из них. При этом возможны два случая:

1. *Особый случай, когда* $\Omega_f = \Omega_i$. В этом случае удаление ограничений не меняет равновесного состояния системы.

2. *Обычный случай, когда* $\Omega_f > \Omega_i$. Немедленно после снятия ограничений вероятность нахождения системы в новых $\Omega_f - \Omega_i$ состояниях равна нулю. Поэтому возникает неравновесное состояние и система начинает изменяться во времени. Это изменение будет продолжаться до наступления равновесия, когда вероятность пребывания системы в любом из доступных состояний станет одной и той же.

Пример. Предположим, что перегородка на рис. 3.8 убрана. Это не меняет энергии газа, но увеличивает число доступных состояний. Только в особом

*) Другими словами, в ансамбле систем вероятность найти систему в данном состоянии меняется со временем по крайней мере для некоторых состояний.

случае, когда перегородка совпадает с правой стенкой ящика (т. е. $V_f = V_i$), ее удаление оставит неизменным число доступных состояний и состояние газа останется равновесным. В общем случае, когда $V_f > V_i$, удаление перегородки увеличит доступный каждой молекуле объем в отношении V_f/V_i. Из формулы (32) следует, что число доступных молекуле состояний пропорционально объему сосуда, поэтому число доступных одной молекуле состояний также возрастет в отношении V_f/V_i, а число состояний, доступных всем молекулам, находящимся в ящике, увеличится на множитель

$$\underbrace{\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\cdots\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}_{N \text{ множителей}} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N.$$

Таким образом, конечное число доступных состояний оказывается связанным с начальным числом следующим выражением:

$$\Omega_f = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Omega_i. \tag{43}$$

Даже когда новый объем незначительно больше прежнего, все равно $\Omega_f >>> \Omega_i$, если N — большое число, близкое по порядку величины к числу Авогадро. *Немедленно* после удаления перегородки молекулы еще находятся в левой части сосуда. Но теперь это состояние уже не будет равновесным. Начнется процесс достижения нового равновесия, при котором молекулам станут в равной мере доступными все Ω_f конечных состояний. Это значит, что каждая молекула будет иметь равную вероятность находиться в любой части нового объема.

Предположим, что новое состояние равновесия достигнуто. Если $\Omega_f > \Omega_i$, то конечное распределение систем в ансамбле существенно отличается от начального распределения. Заметим, в частности, что начальное состояние в ансамбле систем нельзя восстановить простым возвратом к прежним ограничениям, оставляя систему изолированной, т. е. не заставляя ее взаимодействовать с любой другой системой, с которой она могла бы обмениваться энергией.

Действительно, если мы имеем дело с *единственной* системой ансамбля, то начальную ситуацию можно восстановить, если подождать достаточно долго, пока появится соответствующая флуктуация. Если эта флуктуация как раз такова, что система оказалась в данный момент времени в Ω_i первоначально доступных для нее состояниях, то мы можем именно в этот момент времени восстановить первоначальные ограничения и удержать систему в начальном состоянии. Но вероятность возникновения такой флуктуации обычно предельно мала. Действительно, рассмотрим ансамбль систем, находящихся в равновесии после удаления начальных ограничений. Вероятность появления в этом ансамбле системы, которая будет находиться в начальном состоянии, равна

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f}, \tag{44}$$

так как полное число доступных состояний равно Ω_f. Вероятность при повторяющихся наблюдениях над одной системой появления состояния; соответствующего желаемой флуктуации, также определяется выражением (44). Но в обычных случаях, когда $\Omega_f >>> \Omega_i$

(это значит, что конечный ансамбль систем существенно отличается от начального), из (44) следует, что вероятность возникновения спонтанной флуктуации, возвращающей систему к начальным условиям, оказывается крайне малой.

Мы говорим, что процесс является *необратимым*, если в *ансамбле изолированных* систем, совершающих такой процесс, начальное состояние не может быть восстановлено простым возвратом ограничений. В соответствии с этим определением процесс, в результате которого система достигает нового равновесного состояния после снятия одного из ограничений (это меняет число доступных состояний от Ω_i до Ω_f), необратим, если $\Omega_f > \Omega_i$. Из этого определения следует, что процесс необратим, если после того, как он совершился, изолированная система имеет вероятность быть найденной в начальном микросостоянии меньше единицы. Действительно, в обычных случаях (когда $\Omega_f >>> \Omega_i$) эта вероятность чрезвычайно мала. Наше определение необратимости представляет собой простое уточнение формулировки, приведенной в п. 1.2. Старая формулировка была сделана с точки зрения флуктуаций в одиночной изолированной системе при большом времени наблюдений.

Мы можем теперь уточнить замечание о случайности, сделанное в главе 1. В качестве статистической меры степени случайности в системе мы можем взять число доступных состояний, действительно занятых в ансамбле таких систем. Процесс достижения нового равновесного состояния после удаления ограничений в изолированной системе приводит к увеличению случайности, если $\Omega_f > \Omega_i$; такой процесс необратим.

Пример. Если газ, рассмотренный в предыдущем примере, достиг конечного равновесного состояния, при котором все молекулы равномерно распределены по объему ящика, то простое восстановление перегородки не приведет к возникновению начального состояния в ансамбле таких ящиков. Молекулы, распространившиеся на правую часть ящика, там и останутся. Поэтому процесс, развивавшийся после удаления перегородки, необратим.

Чтобы оценить величину флуктуации, которая могла бы восстановить начальные условия в одном из ящиков ансамбля, вычислим вероятность того, что все молекулы, находящиеся в ящике, снова соберутся в его левой части после достижения конечного состояния равновесия. Как следует из (43) и (44), эта вероятность равна

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^N. \tag{45}$$

Она фантастически мала, если $V_f > V_i$ и если N велико *). Таким образом, удаление перегородки является примером типичного необратимого процесса, приводящего к увеличению случайного распределения молекул в газе.

Развитую здесь общую точку зрения можно с успехом пояснить на двух примерах макроскопических систем, между которыми существует взаимодействие.

---

*) Заметим, что в частном случае, когда вначале ящик был разделен перегородкой на две равные половины, $V_f = 2V_i$, так что $P_i = 2^{-N}$. Этот результат был уже получен в главе 1 с помощью простых соображений.

Пример I. Рассмотрим изолированную систему A^*, которая состоит из двух подсистем, A и A', с фиксированными внешними параметрами. (Например, A и A' могут быть куском железа и куском льда соответственно.) Предположим, что A и A' настолько далеки друг от друга, что обмен энергией между ними невозможен. Пусть существует ограничение, заключающееся в том, что энергия E системы A и энергия E' системы A' в отдельности остаются неизменными. Поэтому доступными состояниями полной системы A^* будут такие состояния, которые удовлетворяют ограничениям, заключающимся в том, что системы A и A' имеют определенные значения энергии, равные E_i и E'_i соответственно. Если число таких состояний, доступных для системы A^*, равно Ω^* и если система A^* находится в равновесии, то она будет с равной вероятностью находиться в любом из этих состояний.

Теперь допустим, что системы A и A' приведены в соприкосновение и между ними возможен обмен энергией. При этом установленные выше ограничения отпадают: энергии частей A и A' полной системы A^* не должны быть постоянными, постоянной теперь является лишь полная энергия $(E+E')$ всей системы A^*. В результате уменьшения ограничений обычное число доступных состояний

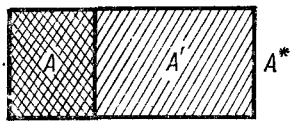

Рис. 3.9. Две системы, A и A', с фиксированными внешними параметрами, которые могут обмениваться энергией. Объединенная система A^*, состоящая из систем A и A' является изолированной.

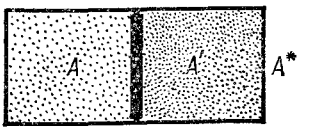

Рис. 3.10. Два газа, A и A', разделенные подвижной перегородкой. Объединенная система A^* состоит из двух систем, A и A', и является изолированной.

системы A^* сильно возрастает и становится равным Ω^*_f. При этом (если только не оказывается, что $\Omega^*_f=\Omega^*_i$) немедленно после осуществления контакта между A и A' система A^* не находится в равновесии. Энергия систем A и A' меняется (энергия в форме тепла переходит от одной системы к другой) до тех пор, пока система A^* не достигнет своего равновесного состояния, когда с равной вероятностью она будет обнаруженной в любом из доступных состояний. Теперь предположим, что системы A и A' опять разделены и не могут больше обмениваться энергией. Несмотря на то, что первоначальные ограничения теперь восстановлены, начальное состояние системы A^* не восстановлено (если только не оказывается, что $\Omega^*_f=\Omega^*_i$). В частности, среднее значение энергии для ансамблей A и A' отличается от начальных значений E_i и E'_i. Рассмотренный процесс обмена теплом между системами является, таким образом, необратимым.

Пример II. Рассмотрим изолированную систему A^*, состоящую из двух газов, A и A', разделенных закрепленной перегородкой. Эта перегородка действует как ограничение, ибо благодаря ей доступные состояния газов A и A' подчинены тому условию, что объем газов равен V_A и $V_{A'}$ соответственно. Пусть число доступных состояний системы A^* равно Ω^*_i; если система A^* находится в равновесии, то она с равной вероятностью может находиться в любом из состояний Ω^*_i.

Предположим теперь, что перегородка освобождена и может перемещаться. Тогда индивидуальные объемы газов A и A' не будут ограничены значениями V_A и $V_{A'}$, а число доступных состояний системы A^* чрезвычайно сильно возрастет и станет равным Ω^*_f вместо начального значения Ω^*_i. Сразу после освобождения перегородки система A^* не будет в равновесии и перегородка начнет перемещаться. Объемы систем A и A' будут меняться до тех пор, пока система A^* не достигнет конечного равновесного состояния, где она с равной вероятностью может быть найдена в любом из новых доступных состояний. Можно ожидать (это будет показано в главе 6), что в состоянии равновесия конечные объемы газов A

и A' станут такими, что их средние давления совпадут и свободно перемещающаяся перегородка в конечном положении окажется в равновесии.

Рассмотренный процесс совершенно необратим, если $\Omega_f^* > \Omega_i^*$. Оставим систему A изолированной, но опять закрепим перегородку. Этим мы не восстановим начального состояния, в котором объемы обоих газов были равны V_A и $V_{A'}$ соответственно.

3.7. Взаимодействие между системами

В двух предыдущих примерах были рассмотрены взаимодействующие друг с другом макроскопические системы. Изучение таких взаимодействий крайне важно *) и мы закончим эту главу рассмотрением различных способов взаимодействия.

Рассмотрим две макроскопические системы, A и A', которые могут взаимодействовать и, следовательно, обмениваться энергией друг с другом. Система A^*, состоящая их двух систем, A и A', изолирована и ее энергия должна оставаться постоянной. Для статистического описания взаимодействия между A и A' мы рассмотрим ансамбль из очень большого числа систем, аналогичных A^* и также состоящих из пар взаимодействующих систем A и A'. Взаимодействие между A и A' не приведет к обмену точно одинаковой энергии между каждой парой A и A' систем ансамбля. Имеет, однако, смысл спросить, какова вероятность передачи в процессе взаимодействия определенного количества энергии. Более простым является вопрос о среднем значении энергии, переданной в процессе взаимодействия. Обозначим через $\bar{E}_i$ и $\bar{E}'_i$ среднюю энергию систем A и A' до взаимодействия, а через $\bar{E}_f$ и $\bar{E}'_f$ — их среднюю энергию после взаимодействия. Так как полная энергия изолированной системы A^*, состоящей из A и A', остается постоянной, мы имеем

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i. \tag{46}$$

Таким образом, из закона сохранения энергии следует

$$\Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0, \tag{47}$$

где

$$\Delta\bar{E} \equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i \text{ и } \Delta\bar{E}' \equiv \bar{E}'_f - \bar{E}'_i \tag{48}$$

означают изменение средней энергии каждой из двух систем, A и A'.

Теперь мы в состоянии уточнить рассуждения, сделанные в п. 1.5, произведя систематическое рассмотрение различных способов взаимодействия двух макроскопических систем, A и A'. Мы начнем с изучения поведения внешних параметров систем в процессе взаимодействия **).

---

*) Этим занимается *термодинамика*, целью которой является макроскопический анализ тепловых и механических взаимодействий и рассмотрение возможных следствий этих взаимодействий.

) Как сказано в п. 3.2, внешним параметром системы называется макроскопический параметр (например магнитное поле **B или объем V), влияющий на движение частиц в системе, а значит, и на ее уровни энергии. Энергия E_r каждого квантового состояния r системы зависит от всех ее внешних параметров.