

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 из 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

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i. \quad (46)$$

Таким образом, из закона сохранения энергии следует

$$\Delta \bar{E} + \Delta \bar{E}' = 0, \quad (47)$$

где

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_f - \bar{E}_i \text{ и } \Delta \bar{E}' = \bar{E}'_f - \bar{E}'_i \quad (48)$$

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.

Тепловое взаимодействие. Взаимодействие между системами имеет особенно простой характер, если фиксировать все внешние параметры. При этом уровни энергии остаются неизменными. Такое взаимодействие мы будем называть *тепловым взаимодействием*. Иллюстрацией теплового взаимодействия является пример I в конце п. 3.6. В результате теплового взаимодействия происходит увеличение (со знаком плюс или минус) средней энергии системы. Это увеличение мы называем *теплом, поглощенным* системой, и обычно обозначаем через Q . Соответственно уменьшение средней энергии системы (со знаком плюс или минус) называется *теплом, отданным* системой, и обозначается $-Q$. Мы можем, таким образом, написать

$$Q \equiv \Delta \bar{E} \quad \text{и} \quad Q' \equiv \Delta \bar{E}', \quad (49)$$

где Q и Q' — тепло, поглощенное системами A и A' соответственно *). Сохранение энергии (47) требует, чтобы

$$Q + Q' = 0, \quad \text{или} \quad Q = -Q'. \quad (50)$$

Последнее выражение означает, что тепло, поглощенное системой A , равно теплу, отданному системой A' . В соответствии с определением, приведенным в связи с равенством (1.15), мы называем *более холодной* систему, поглощающую положительное количество тепла, а систему, поглощающую отрицательное количество тепла (т. е. отдающую положительное количество тепла), называем *более горячей*.

Характерной особенностью теплового взаимодействия, когда все внешние параметры фиксированы, является неизменность уровней энергии системы. Средняя энергия одной системы возрастает за счет другой, но это возрастание не является следствием изменения возможных уровней энергии. Оно происходит потому, что в результате взаимодействия увеличивается вероятность нахождения системы в состояниях с большей энергией.

Тепловая изоляция (или адабатическая изоляция). Тепловое взаимодействие между двумя системами можно предотвратить, тщательно изолировав их друг от друга. Мы говорим, что две системы *термически, или адабатически, изолированы* друг от друга, если

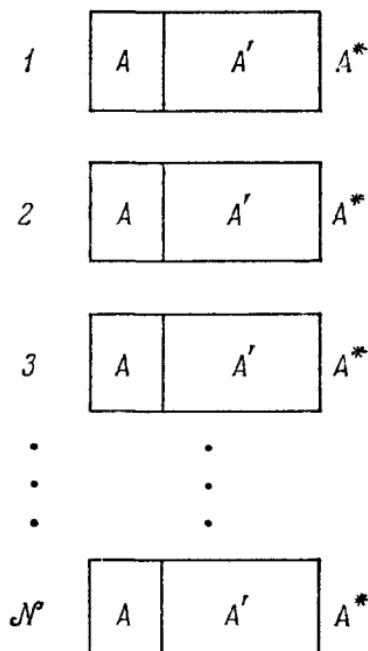


Рис. 3.11. Альянс систем A^* . Каждая система A^* состоит из двух систем, A и A' , которые могут взаимодействовать друг с другом.

*) Заметим, что уточнение рассуждений п. 1.5, связанное со статистическим рассмотрением проблемы, и заключается в том, что мы определяем тепло через изменение *средней* энергии системы.

при фиксированных внешних параметрах обмен энергией между ними невозможен *). Существуют различные способы достичь тепловой изоляции: системы можно удалить друг от друга или разделить толстой оболочкой соответствующего вещества (например, асбест или эбонит). Оболочка называется *теплоизолирующей*, или *адиабатической*, если две разделенные такой оболочкой системы находятся в тепловой изоляции друг от друга, т. е. если такие системы, бывшие сначала в состоянии равновесия, остаются в этом состоянии, пока внешние параметры фиксированы **). Процесс, который происходит в системе, термически изолированной от других систем, называется *адиабатическим*.

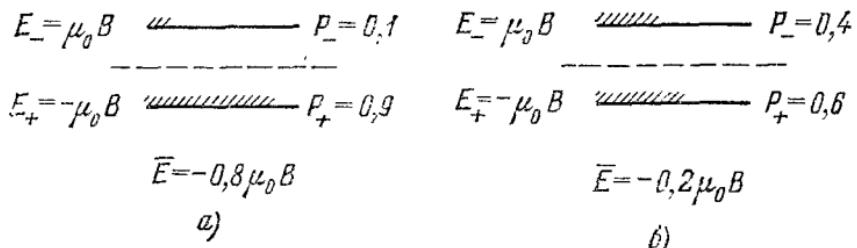


Рис. 3.12. Влияние теплового взаимодействия на весьма простую систему A , состоящую из единственного спина $\frac{1}{2}$ с магнитным моментом μ_0 , помещенного в магнитное поле B . На диаграмме показаны два возможных уровня энергии системы A . Этим двум квантовым состояниям соответствуют энергии E_+ и E_- . Вероятность обнаружить A в соответствующих состояниях обозначена через P_+ и P_- , и величина этих вероятностей пропорциональна защищованной части горизонтальных линий. Уровни энергии остаются неизменными, если внешнее магнитное поле (единственный внешний параметр системы) фиксировано. Начальное равновесное состояние (a) соответствует спину, помещенному в некое твердое тело. Твердое тело затем помещается в жидкость, и мы ждем наступления конечного равновесного состояния (b). В этом процессе спин системы A поглощает тепло от системы A' , состоящей из твердого тела и жидкости. При указанных на диаграмме изменениях вероятности тепло Q , поглощенное системой A , равно $Q=0,6 \mu_0 B$.

Адиабатическое взаимодействие. Две термически изолированные системы, A и A' , все же могут взаимодействовать и обмениваться энергией, если изменяется хотя бы один из их внешних параметров. Мы называем такое взаимодействие *адиабатическим взаимодействием*. [Примером адиабатического взаимодействия будет пример из п. 3.6, если подвижную перегородку сделать из теплоизолирующего материала.] Возрастание (положительное или отрицательное) средней энергии адиабатически изолированной системы называется *макроскопической работой, совершенной над системой****); мы будем

*) Слово *адиабатический* означает «тело не может проходить» и происходит от греческого *adiabatikos* (*a*=не+*dia*=через+*bainein*=проходить). Мы всегда будем употреблять его именно в таком смысле, хотя иногда в физике его используют для обозначения другого понятия.

**) Если оболочка *не* является теплоизолирующей, мы говорим, что она *теплопроводна*.

***) Макроскопическая работа, определенная через изменение *средней* энергии, является статистической величиной, равной среднему значению работы, произведенной над каждой системой ансамбля. Во всех случаях, когда это не может вызвать ошибки, мы будем обозначать определенную таким образом макроскопическую работу термином *работа*.

обозначать эту величину через W . Соответственно уменьшение (положительное или отрицательное) средней энергии системы носит название *макроскопической работы, совершенной системой*, и обозначается $-W$. Мы можем написать

$$W = \Delta \bar{E} \text{ и } W' = \Delta \bar{E}' \quad (51)$$

для работы, произведенной над системами A и A' соответственно.

$$E_- = \mu_0 B \quad P_- = 0,1$$

$$E_+ = -\mu_0 B \quad P_+ = 0,9$$

$$\bar{E} = -0,8\mu_0 B \quad E_+ = -\mu_0 B_1 \quad P_+ = 0,9$$

a)

$$\bar{E} = -0,8\mu_0 B_1$$

b)

$$E_- = \mu_0 B_1 \quad P_- = 0,3$$

$$E_+ = -\mu_0 B_1 \quad P_+ = 0,7$$

$$\bar{E} = -0,4\mu_0 B_1$$

b)

Рис. 3.13. Влияние адиабатического взаимодействия на очень простую систему A , состоящую из спина $\frac{1}{2}$ с магнитным моментом μ_0 , помещенную в магнитное поле B . Начальное положение и обозначения те же, что и на рис. 3.12, но спин адиабатически изолирован. Предположим, что магнитное поле B изменяется с помощью электромагнита. Величина совершенной работы зависит от характера происходящего процесса. На рисунке (б) показано конечное равновесное состояние, образующееся при очень медленном изменении поля от B до B_1 . Работа, совершенная над системой A , в этом случае равна $W = -0,8\mu_0(B_1 - B)$. На рисунке (в) показано конечное равновесное состояние, образующееся в том случае, если изменение поля от B до B_1 происходит некоторым произвольным образом. Работа, совершенная в этом частном случае, равна $W = -0,4\mu_0B_1 + 0,8\mu_0B$.

Если составная система $A+A'$ изолирована, то сохранение энергии (47) требует, чтобы

$$W + W' = 0, \quad (52)$$

или

$$W = -W'.$$

Последнее из этих двух равенств означает, что работа, произведенная над одной системой, равна работе, произведенной другой системой.

Адиабатическое взаимодействие связано с изменением внешних параметров системы. Поэтому в процессе такого взаимодействия происходит изменение по крайней мере некоторых уровней энергии

взаимодействующих систем. Средняя энергия взаимодействующих систем при этом изменяется, во-первых, потому, что меняется энергия всех квантовых состояний и, во-вторых, из-за изменения вероятности нахождения системы в любом из этих состояний *).

Взаимодействие в общем случае. В общем случае взаимодействующие системы не являются адиабатически изолированными и их внешние параметры не остаются постоянными. В этом случае, очевидно, полное изменение средней энергии взаимодействующей системы, например системы A , можно записать в виде суммы:

$$\Delta \bar{E} = W + Q. \quad (53)$$

Здесь W означает изменение средней энергии, связанное с изменением внешних параметров системы, а Q — изменение средней энергии, не зависящее от изменения внешних параметров. Разложение (53) величины $\Delta \bar{E}$ на работу W , произведенную над системой, и на тепло Q , поглощенное ею, имеет смысл, если эти составляющие можно разделить экспериментально. Допустим, что система A взаимодействует с двумя системами. Одна из них, A'_1 , отделена от A термоизолирующей оболочкой, а у другой системы, A'_2 , внешние параметры фиксированы. В этом случае разложение (53) имеет простой смысл: его первый член равен работе, произведенной первой системой A'_1 (или уменьшению ее средней энергии), которая адиабатически изолирована, а второй член равен теплу, отданному системой A'_2 (или уменьшению ее средней энергии), внешние параметры которой фиксированы.

По историческим причинам выражение (53) носит название *первого закона термодинамики*. Оно устанавливает различие между работой и теплом, как формами энергии, передающимиися системе различными способами. Так как работа и тепло являются формами энергии, эти величины измеряются в единицах энергии, например в эргах или джоулях **).

Бесконечно малое изменение состояния в общем случае. Процесс взаимодействия особенно прост, если он приводит к бесконечно малым изменениям. Это означает, что начальное макроскопическое состояние системы бесконечно мало отличается от ее конечного состояния. При этом энергия и внешние параметры системы в ее конечном макросостоянии очень мало отличаются от значений этих величин в начальном макросостоянии. Бесконечно малое увеличение средней

*) Обратим внимание на специальный случай. Пусть система находится в точном квантовом состоянии, энергия которого зависит от внешних параметров. Тогда она просто останется в этом состоянии и ее энергия изменится в соответствии с изменением внешнего параметра, если последний будет меняться достаточно медленно.

**) В старой физической литературе и даже в современной химической теплоту измеряют в *калориях*. Эта единица была введена в XVIII веке, когда еще не осознали, что теплота есть форма энергии. Современное определение калории следующее: 1 калория $\equiv 4,184$ джоуля (точно!).

энергии системы мы обозначим через $d\bar{E}$. Для обозначения бесконечно малой работы, совершенной над системой, будем пользоваться символом dW вместо W . Следует сразу отметить, что величина dW не является разностью (дифференциалом) двух работ. Действительно, работа есть величина, зависящая от самого процесса взаимодействия. Мы не можем говорить о работе до и после процесса или о разности этих величин. Аналогичное замечание относится и к величине dQ , которая является бесконечно малым количеством тепла, поглощенным в процессе, но не будет разностью (дифференциалом) количеств теплоты. Имея в виду эти замечания, мы можем записать первый закон термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в следующем виде:

$$d\bar{E} = dW + dQ. \quad (54)$$

Замечание. Поучительно рассмотреть бесконечно малое изменение состояния со статистической точки зрения. Допустим, что процесс происходит квазистатически, т. е. настолько медленно, что система все время очень близка к состоянию равновесия. Обозначим через P_r вероятность нахождения системы A в состоянии r , энергия которого E_r . Средняя энергия системы, по определению, равна

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r, \quad (55)$$

где суммирование производится по всем r возможным состояниям системы. В бесконечно малом процессе энергия E_r меняется на малую величину, во-первых, из-за изменения внешних параметров и, во-вторых, из-за изменения вероятности P_r . Поэтому полное изменение энергии в таком процессе может быть записано в виде дифференциала

$$d\bar{E} = \sum_r (P_r dE_r + E_r dP_r). \quad (56)$$

Поглощение тепла означает возрастание средней энергии при фиксированных внешних параметрах и равно поэтому второму члену в правой части (56). Мы можем записать

$$dQ = \sum_r E_r dP_r. \quad (57)$$

Бесконечно малая работа, произведенная над системой, равна

$$dW = d\bar{E} - dQ = \sum_r P_r dE_r, \quad (58)$$

что представляет собой изменение средней энергии, возникающее от сдвига уровней. Сдвиг уровней энергии происходит от бесконечно малого изменения внешних параметров. При этом вероятность P_r сохраняет свое первоначальное значение, отвечающее равновесному состоянию.

Сводка определений (Некоторые из этих определений являются уточненным вариантом определений из предыдущих глав.)

Микросостояние (или *просто состояние*). Определенное квантовое состояние системы. Оно соответствует наиболее подробному описанию системы, допускаемому квантовой механикой.

Макросостояние (или *макроскопическое состояние*). Полное описание системы через макроскопически измеряемые параметры.

Доступное состояние. Любое микросостояние, в котором система может находиться без противоречия с данными о ее макроскопическом состоянии.