энергии системы мы обозначим через $d\bar{E}$. Для обозначения бесконечно малой работы, совершенной над системой, будем пользоваться символом $đW$ вместо W. Следует сразу отметить, что величина $đW$ 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 $đQ$, 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:

$$d\bar{E} = đW + đQ. \tag{54}$$

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

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r, \tag{55}$$

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

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

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

$$đQ = \sum_r E_r\, dP_r. \tag{57}$$

Бесконечно малая работа, произведенная над системой, равна

$$đW = d\bar{E} - đQ = \sum_r P_r\, dE_r, \tag{58}$$

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.

Число степеней свободы. Число различных квантовых чисел, необходимых для полного описания микросостояния системы. Оно равно числу независимых координат (включая спиновые) всех частиц системы.

Внешний параметр. Макроскопический параметр, который влияет на движение частиц в системе, а тем самым и на энергию возможных квантовых состояний системы.

Изолированная система. Система, не взаимодействующая, а следовательно, и не обменивающаяся энергией с любыми другими системами.

Полная энергия системы. Сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц системы.

Внутренняя энергия системы. Полная энергия системы, измеренная в системе координат, в которой центр масс системы неподвижен.

Равновесие. Изолированная система находится в равновесии, если вероятность нахождения системы в любом из доступных состояний не зависит от времени. (При этом средние значения всех макроскопических параметров системы не зависят от времени.)

Ограничение. Макроскопическое условие, которому подчинена система.

Необратимый процесс. Процесс, при котором начальная ситуация, существовавшая в *ансамбле изолированных* систем, подверженных этому процессу, не может быть восстановлена простым наложением ограничений.

Обратимый процесс. Процесс, при котором начальная ситуация в *ансамбле изолированных* систем, подверженных этому процессу, может быть восстановлена простым наложением ограничений.

Тепловое взаимодействие. Взаимодействие, при котором внешние параметры (а следовательно, и уровни энергии) взаимодействующих систем остаются неизменными.

Адиабатическая изоляция (*или тепловая изоляция*). Система называется адиабатически изолированной, если она не находится в тепловом взаимодействии с другими системами.

Адиабатическое взаимодействие. Взаимодействие, при котором взаимодействующие системы адиабатически изолированы. В этом случае процесс взаимодействия вызывает изменение некоторых внешних параметров системы.

Тепло, поглощенное системой. Увеличение средней энергии системы, внешние параметры которой фиксированы.

Работа, произведенная над системой. Увеличение средней энергии адиабатически изолированной системы.

Холодный. Сравнительный термин, характеризующий объект (систему), который поглощает положительное тепло при тепловом взаимодействии с другим объектом (системой).

Теплый (*или горячий*). Сравнительный термин, характеризующий объект (систему), который отдает положительное тепло при тепловом взаимодействии с другим объектом (системой).

Основные формулы

Связь между энергией, работой и теплом

$$\Delta\bar{E} = W + Q. \tag{I}$$

Задачи

3.1. *Простой пример теплового равновесия.* Рассмотрим систему спинов, приведенную в табл. 3.3. Допустим, что вначале, когда системы A и A' были разделены, измерения дали для полного магнитного момента систем A и A' значения, равные $-3\mu_0$ и $+4\mu_0$ соответственно. Затем между системами осуществляется тепловой контакт и они обмениваются энергиями, пока не наступит конечное равновесное состояние. Вычислите для этого состояния:

а) Вероятность $P(M)$ того, что полный магнитный момент системы A примет любое из возможных значений M.

б) Среднее значение $\overline{M}$ полного магнитного момента системы A.

в) Предположим, что теперь система снова разделена, так что обмен энергией стал невозможен. Каковы значения $P(M)$ и $\overline{M}$ системы A после разделения?

3.2. *Единственный спин в тепловом контакте с небольшой системой спинов.* Пусть система A состоит из одного спина, равного 1/2, с магнитным моментом μ_0, а система A' содержит три таких спина. Обе системы находятся в магнитном поле $\mathbf{B}$. Системы A и A' находятся в тепловом контакте и могут обмениваться энергией. Предположим, что, когда магнитный момент системы A направлен вверх (т. е. A находится в состоянии $+$), у системы A' два магнитных момента направлены вверх, а третий момент направлен вниз. Вычислите полное число доступных состояний сложной системы $(A+A')$, когда момент системы A направлен вверх и когда он направлен вниз. Найдите отношение P_-/P_+, где P_+ — вероятность того, что спин системы A направлен вверх, а P_- — вниз. Систему $(A+A')$ считайте изолированной.

3.3. *Единственный спин в тепловом контакте с большой системой спинов.* Обобщим предыдущую задачу, рассмотрев случай, когда вторая система, A', содержит произвольно большое число N спинов 1/2, каждый из которых имеет магнитный момент μ_0. Обе системы, A и A', помещены в магнитное поле $\mathbf{B}$ и находятся в тепловом контакте, обеспечивающем свободный обмен энергией. Если момент системы A направлен вверх, то n моментов системы A' направлены вверх, а остальные $n'=N-n$ направлены вниз.

а) Найдите число доступных состояний сложной системы $(A+A')$, когда спин A направлен вверх. Это число равно числу способов, которым N спинов системы A' могут быть расположены так, чтобы n из них смотрело вверх и n' — вниз.

б) Пусть момент системы A направлен вниз. Полная энергия сложной системы $(A+A')$ должна, разумеется, остаться неизменной. Сколько моментов системы A' теперь направлены вверх и сколько вниз? Найдите число доступных состояний для сложной системы $(A+A')$ в этом случае.

в) Вычислите отношение P_-/P_+, где P_- — вероятность того, что момент A направлен вниз, а P_+, соответственно, вверх. Упростите полученный результат, воспользовавшись тем, что $n\gg1$ и $n'\gg1$. Если $n>n'$, то будет ли отношение P_-/P_+ больше или меньше 1?

3.4. *Обобщение предыдущей задачи.* Пусть в предыдущей задаче магнитный момент системы A равен $2\mu_0$. Вычислите отношение P_-/P_+ вероятностей того, что этот момент направлен вниз или вверх.

3.5. *Произвольная система в тепловом контакте с большой системой спинов.* Рассуждения предыдущей задачи легко распространить на более общий случай. Рассмотрим любую систему A, которая может быть одиночным атомом или макроскопической системой. Пусть эта система A находится в тепловом контакте с системой A', с которой она может обмениваться энергией. Допустим, что система A' находится в магнитном поле $\mathbf{B}$ и состоит из N спинов 1/2, каждый из которых обладает магнитным моментом μ_0. Число N пусть будет очень большим по сравнению с числом степеней свободы относительно гораздо меньшей системы A. Предположим, что когда система A находится в наинизшем состоянии энергии E_0, у системы A' n моментов направлены вверх, а остальные $n'=N-n$ моментов — вниз. Заметим, что $n\gg1$ и $n'\gg1$, так как все числа очень велики.

а) Для случая, когда система A находится в состоянии с наименьшей энергией E_0, найдите полное число состояний, доступных составной системе $(A+A')$.

б) Предположим теперь, что система A находится в некотором другом состоянии r, где она имеет энергию E_r, бо́льшую, чем E_0. Чтобы полная энергия составной системы $(A+A')$ не изменялась, в A' системе $(n+\Delta n)$ моментов должны быть направлены вверх, а $(n-\Delta n)$ — вниз. Выразите Δn через разность энергий (E_r-E_0). Можете считать, что $(E_r-E_0)\gg\mu_0 B$.

в) Найдите полное число доступных состояний составной системы $(A+A')$, если система A находится в состоянии r с энергией E_r.

г) Обозначим через P_0 и P_r вероятность того, что система A находится в состояниях с энергией E_0 и E_r соответственно. Найдите отношение P_r/P_0, использовав приближение $\Delta n\ll n$ и $\Delta n\ll n'$.

д) Воспользовавшись полученным результатом, покажите, что вероятность P_r нахождения системы A в состоянии с энергией E_r имеет вид

$$P_r=Ce^{-\beta E_r},$$

где C — коэффициент пропорциональности. Выразите β через $\mu_0 B$ и отношение n/n'.

е) Каков знак β, если $n>n'$? Допустим, что соседние уровни энергии E_r системы A отстоят друг от друга на постоянную величину b (например, система A может быть гармоническим осциллятором). В этом случае $\varepsilon_r=a+br$, где $r=0, 1, 2, 3, \ldots$, а величина a — некоторая постоянная. Сравните вероятность нахождения системы A в любом из состояний r с вероятностью ее нахождения в состоянии наименьшей энергии $r=0$.

3.6. *Давление, создаваемое идеальным газом (квантовомеханический расчет).* Рассмотрим одиночную частицу с массой m, помещенную в ящик со сторонами L_x, L_y, L_z. Предположим, что эта частица находится в квантовом состоянии r, определяемом тремя квантовыми числами n_x, n_y, n_z. Энергия этого состояния E_r дается формулой (15).

Частица, находящаяся в данном состоянии r, действует на правую стенку ящика (т. е. на стенку с $x=L_x$) с силой F_r в направлении x. Эта стенка действует на частицу с силой $-F_r$ (т. е. в направлении $-x$). Если правая стенка ящика медленно смещается вправо на расстояние dL_x, то работа, совершаемая над частицей в состоянии r, равна $-F_r dL_x$. Эта работа должна быть равна возрастанию энергии dE_r частицы в рассматриваемом состоянии. Таким образом,

$$dE_r = -F_r\, dL_x, \tag{I}$$

и сила F_r, испытываемая частицей в состоянии r, связана с ее энергией E_r в этом состоянии следующим выражением:

$$F_r = -\frac{\partial E_r}{\partial L_x}. \tag{II}$$

Мы написали здесь частную производную, так как в нашем рассуждении длины L_y и L_z оставались неизменными.

а) Воспользовавшись (II) и выражением (15) для энергии, вычислите силу F, с которой частица, находящаяся в состоянии с квантовыми числами n_x, n_y, n_z, действует на правую стенку.

б) Предположим, что частица не изолирована, а является одной из многих частиц, образующих газ, заключенный в ящике. Она в состоянии слабо взаимодействовать с другими частицами и поэтому может оказаться в любом из квантовых состояний, определяемых различными значениями n_x, n_y, n_z. Выразите среднюю силу $\overline{F}$, с которой частица действует на стенку, через $\overline{n_x^2}$. Допустите для упрощения задачи, что ящик представляет собой куб, так что $L_x=L_y=L_z=L$. Из симметрии задачи следует, что $\overline{n_x^2}=\overline{n_y^2}=\overline{n_z^2}$. Воспользуйтесь результатом, чтобы связать $\overline{F}$ со средней энергией $\overline{E}$ частицы.

в) Если газ состоит из N одинаковых частиц, средняя сила от всех этих частиц равна $N\overline{F}$. Покажите, что среднее давление газа (т. е. средняя сила, с которой газ действует на единицу поверхности стенки) равно

$$\overline{p} = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\overline{E}, \tag{III}$$

где $\overline{E}$ — средняя энергия одной частицы газа.

г) Заметьте, что результат (III) совпадает с (1.21), полученным в приближении классической механики.

3.7. *Типичное число доступных состояний для молекулы газа.* Формула (III) предыдущей задачи или формула (1.21) позволяют нам оценить среднюю энергию газовой молекулы, например, молекулы азота (N_2) при комнатной температуре. Зная плотность и давление этого газа, мы найдем, что средняя энергия молекулы $\overline{E}$ [см. (1.28)] близка к $6\cdot10^{-14}$ *эрг*.

а) Сосчитайте, воспользовавшись (31), число состояний $\Phi(\overline{E})$ с энергией, меньшей $\overline{E}$, доступных молекуле, заключенной в ящик объемом 1 *л* (10^3 *см*^{3}).

б) Выберем небольшой интервал энергии $\delta E = 10^{-24}$ *эрг*, который во много раз меньше самой энергии E. Вычислите число состояний $\Omega(\bar{E})$, доступных молекуле, в интервале энергий от $\bar{E}$ до $\bar{E}+\delta E$.

в) Покажите, что полученное число состояний очень велико.

3.8. *Число состояний идеального газа.* Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N частиц, находящихся в ящике со сторонами L_x, L_y, L_z. Пусть N будет порядка числа Авогадро. Определите вклад в энергию от каждого квантового числа отдельно и, воспользовавшись приближениями, аналогичными тем, которые рассмотрены в п. 3.5, покажите, что число состояний $\Omega(E)$ в интервале энергий от E до $E+\delta E$ равно

$$\Omega(E) = CV^N E^{(3/2)N}\,\delta E,$$

где C — коэффициент пропорциональности и $V = L_x L_y L_z$ — объем ящика.

***3.9.** *Число состояний в системе спинов.* Система, состоящая из N спинов $^1/_2$ с магнитным моментом каждого спина μ_0, помещена во внешнее магнитное поле $\mathbf{B}$. Система имеет макроскопические размеры и N порядка числа Авогадро. Энергия системы равна

$$E = -(n-n')\,\mu_0 B,$$

где n и n' — числа магнитных моментов, направленных по полю и против поля соответственно.

а) Вычислите для этой системы спинов число состояний $\Omega(E)$, которые лежат в небольшом интервале энергий от E до $E+\delta E$. Имеется в виду, что δE очень велико по сравнению с энергией отдельных спинов, т. е. $\delta E \gg \mu_0 B$.

б) Найдите точное выражение для $\ln\Omega$ в зависимости от E. Так как и n и n' очень велики, используйте приближение $\ln n! \approx n \ln n - n$, полученное в (М. 4), для вычисления $n!$ и $n'!$. Покажите, что с очень хорошим приближением

$$\ln\Omega(E) = N\ln(2N) - \frac{1}{2}(N-E')\ln(N-E') - \frac{1}{2}(N+E')\ln(N+E'),$$

где

$$E' \equiv \frac{E}{\mu_0 B}.$$

в) Нарисуйте в общих чертах ход $\ln\Omega$ в зависимости от E. Заметьте, что $\Omega(E)$ не растет монотонно с увеличением E. Причина в том, что система спинов имеет не только самое низкое состояние энергии $E = -N\mu_0 B$, но и самое высокое $E = N\mu_0 B$. С другой стороны, во всех обычных системах, где мы не игнорируем кинетическую энергию частиц (как это происходит в случае спинов), верхнего предела для кинетической энергии системы не существует.