

## ГЛАВА 4

# ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В предыдущей главе мы рассмотрели постулаты и основные теоретические идеи, необходимые для количественного описания макроскопических систем. Теперь эти идеи и постулаты будут использованы для решения некоторых задач, имеющих большое физическое значение. Мы убедимся в том, что наш метод исследования обладает большой силой.

Мы начнем с подробного рассмотрения теплового взаимодействия между системами. Анализ теплового взаимодействия относительно прост, так как внешние параметры, а значит, и уровни энергии системы при таком взаимодействии не меняются. Кроме того, тепловое взаимодействие является одним из наиболее частых процессов в окружающем нас мире. Нас будут интересовать следующие вопросы: какие условия должны быть выполнены, чтобы две системы, находящиеся в тепловом взаимодействии друг с другом, оказались в состоянии равновесия? Какие вероятностные утверждения о процессе взаимодействия могут быть сделаны? На эти вопросы легко получить ответы, для которых характерна большая общность и широкая область применения. Действительно, в этой главе мы достигнем более полного понимания понятия температуры и получим точное определение «абсолютной температуры». Далее, мы познакомимся с замечательно простым практическим методом вычисления свойств любой макроскопической системы в состоянии равновесия, на основании информации о свойствах атомов и молекул, из которых она состоит. В конце главы мы воспользуемся этим методом для получения макроскопических свойств некоторых специальных систем.

### 4.1. Распределение энергии между макроскопическими системами

Рассмотрим две макроскопические системы,  $A$  и  $A'$ . Обозначим их энергии через  $E$  и  $E'$  соответственно. Чтобы подсчитать число состояний, разделим, как это было сделано в п. 3.5, шкалу энергии на очень малые и равные интервалы  $\delta E$ . (Величина интервала  $\delta E$  все же достаточно велика, чтобы в нем уместилось большое число

состояний.) Обозначим через  $\Omega(E)$  и  $\Omega'(E')$  число доступных состояний систем  $A$  и  $A'$ , когда их энергии лежат в пределах от  $E$  до  $E+\delta E$  и от  $E'$  до  $E'+\delta E$  соответственно. Задача подсчета состояний упрощается (и это очень хорошее приближение), если считать, что энергия принимает дискретные значения, разделенные малыми интервалами  $\delta E$ . Будем поэтому предполагать, что все состояния системы  $A$  в интервале  $(E, E+\delta E)$  имеют энергию  $E$  и число таких состояний равно  $\Omega(E)$ . Точно так же число состояний системы  $A'$  в интервале энергий  $(E', E'+\delta E)$  равно  $\Omega'(E')$ . Такое утверждение физически означает, что энергия  $E$  лежит в пределах от  $E$  до  $E+\delta E$ . То же относится и к системе  $A'$ .

Внешние параметры систем  $A$  и  $A'$  фиксированы, но системы могут обмениваться энергией. (По определению, энергия, переходящая при таком обмене от одной системы к другой, имеет форму тепла.) Хотя энергия каждой системы в отдельности не остается постоянной, составная система  $A^* \equiv A+A'$  изолирована, так что полная энергия системы  $A^*$  не меняется. Имеем \*)

$$E+E'=E^*=\text{const}. \quad (1)$$

Если известно, что энергия системы  $A$  равна  $E$ , то энергию системы  $A'$  можно получить из равенства

$$E'=E^*-E. \quad (2)$$

Теперь предположим, что системы  $A$  и  $A'$  находятся друг с другом в равновесии. При этом в равновесии будет и составная система  $A^*$ . Энергия системы  $A$  может принимать различные значения, и нам необходимо разрешить следующий вопрос: какова вероятность  $P(E)$  того, что энергия системы  $A$  равна данному значению энергии  $E$  (точнее, что она лежит между  $E$  и  $E+\delta E$ )? [При этом энергия системы  $A'$  также имеет определенное значение, как это видно из формулы (2).] Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим составную систему  $A^*$ . Из постулата (3.19) следует, что изолированная система  $A^*$  с равной вероятностью пребывает в любом из своих доступных состояний. Пусть  $\Omega_{\text{tot}}^*$  — число доступных состояний составной системы  $A^*$ . Нас интересует, какая часть этих состояний  $\Omega^*(E)$  соответствует значению энергии  $E$  для подсистемы  $A$ ? Из формулы (3.20) следует, что интересующая нас вероятность равна

$$P(E)=\frac{\Omega^*(E)}{\Omega_{\text{tot}}^*}=C\Omega^*(E), \quad (3)$$

\*) В нашем рассмотрении  $E$  обозначает энергию системы  $A$ , не зависящую от системы  $A'$ , а  $E'$  — энергию  $A'$ , не зависящую от  $A$ . Написав полную энергию  $E^*$  в виде простой суммы  $E+E'$  (1), мы пренебрегаем энергией взаимодействия  $E_i$  обеих систем, которая зависит как от состояния системы  $A$ , так и от состояния системы  $A'$ . Это означает, что мы пренебрегаем работой, которая была затрачена на то, чтобы системы оказались вместе. Чтобы формула (1) была справедлива, необходимо, чтобы  $E_i \ll E$  и  $E_i \ll E'$ .

где  $C = (\Omega_{\text{tot}})^{-1}$  есть не зависящая от энергии  $E$  постоянная. Величину  $\Omega^*(E)$  легко выразить через число состояний, доступных системам  $A$  и  $A'$ . Если система  $A$  имеет энергию  $E$ , она может находиться

в любом из своих  $\Omega(E)$  доступных состояний. То же можно сказать о системе  $A'$ , но нужно иметь в виду закон сохранения энергии (2), из которого следует, что если система  $A$  имеет энергию  $E$ , то энергия системы  $A'$  равна  $E^* - E$ . Поэтому число доступных состояний системы  $A'$  равно  $\Omega'(E') = \Omega'(E^* - E)$ . Каждое состояние системы  $A$  можно комбинировать с любым из состояний системы  $A'$ , образуя одно из возможных доступных состояний сложной системы  $A^*$ . Поэтому полное число доступных состояний системы  $A^*$ , при которых энергия системы  $A$  равна  $E$ , выражается произведением

$$\Omega^*(E) = \Omega(E) \Omega'(E^* - E). \quad (4)$$

Соответственно вероятность (3) того, что система  $A$  имеет энергию  $E$ , равна

$$P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E^* - E).$$

(5)

**П р и м е р.** В рассматриваемом ниже примере число частиц слишком мало, чтобы системы можно было считать макроскопическими. Тем не менее, он позволяет проиллюстрировать основные идеи настоящего параграфа. Рассмотрим две системы,  $A$  и  $A'$ , которые имеют показанную на рис. 4.1 зависимость числа до-

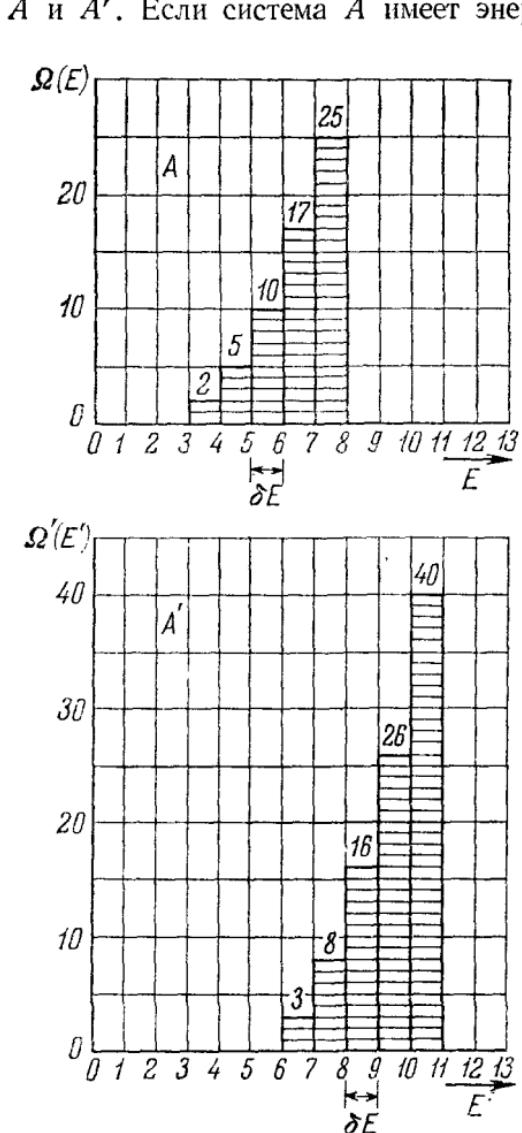


Рис. 4.1. На графиках показано (для частного случая двух очень малых систем  $A$  и  $A'$ ) число состояний  $\Omega(E)$  и  $\Omega'(E')$ , доступных системам  $A$  и  $A'$ , в зависимости от энергии систем  $E$  и  $E'$  соответственно. Энергии измерены в произвольных единицах.

ступных состояний от энергии. Здесь энергия единицах и шкала энергии разделена на единичные интервалы. Предположим, что полная энергия составной системы равна 13 единицам. Одной из возможных ситуаций, отвечающих указанной полной энергии, является, например, такая, когда энергия  $E=3$ , а энергия  $E'=10$ . В этом случае система  $A$  находится в одном из двух, а система  $A'$  — в одном из 40 возможных состояний, и полное число раз-

личных доступных для системы  $A^*$  состояний, когда ее энергия равна 13, будет  $2 \cdot 40 = 80$ .

В табл. 4.1 приведены все возможные ситуации, отвечающие полной энергии сложной системы  $A^*$ , равной 13. Мы видим, что вероятнее всего обнаружить систему  $A^*$  в таком состоянии, когда  $E=5$  и, соответственно,  $E'=8$ . Такая ситуация возникает в два раза чаще, чем та, для которой  $E=3$  и  $E=10$ .

Таблица 4.1

$E$	$E'$	$\Omega(E)$	$\Omega'(E')$	$\Omega^*(E)$
3	10	2	40	80
4	9	5	26	130
5	8	19	16	160
6	7	17	8	136
7	6	25	3	75

Числа возможных состояний, соответствующих данному значению  $E^*=13$  полной энергии систем  $A$  и  $A'$  (рис. 4.1).

Выясним теперь, как  $P(E)$  зависит от энергии  $E$ . Обе системы,  $A$

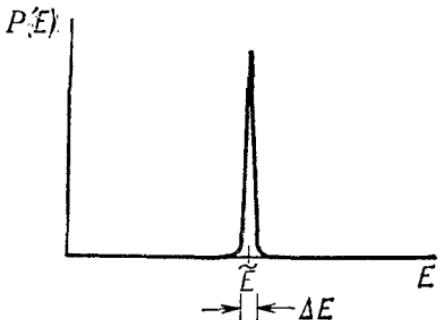


Рис. 4.2. Характер зависимости вероятности  $P(E)$  от энергии  $E$ .

и  $A'$ , имеют очень большое число степеней свободы, и из формулы (3.37) следует, что  $\Omega(E)$  и  $\Omega'(E')$  являются чрезвычайно быстро возрастающими функциями энергии. Рассматривая выражение (5) как функцию энергии  $E$ , мы можем сказать, что с ростом  $E$  первый множитель  $\Omega(E)$  очень быстро *растет*, а второй  $\Omega'(E^*-E)$  чрезвычайно быстро *уменьшается*. В результате произведение этих множителей, т. е. вероятность  $P(E)$ , проходит через очень острый максимум \*) при некотором значении  $\tilde{E}$  энергии  $E$ . Общий характер поведения вероятности  $P(E)$  показан на рис. 4.2. Мы видим, что ширина  $\Delta E$  области заметных значений функции  $P(E)$  гораздо меньше энергии  $\tilde{E}$ , т. е.  $\Delta E \ll \tilde{E}$ .

Вместо функции  $P(E)$  значительно удобнее иметь дело с ее логарифмом  $\ln P(E)$ , который меняется с энергией гораздо медленнее. Кроме того, как следует из (5), в  $\ln P(E)$  величины  $\Omega(E)$  и  $\Omega'(E')$  входят как слагаемые, а не как произведения, т. е.

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E'), \quad (6)$$

где  $E' = E^* - E$ . Значение  $E = \tilde{E}$ , отвечающее максимуму  $\ln P(E)$ , мы найдем из условия \*\*)

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0, \quad (7)$$

\*) Заметим, что поведение  $P(E)$  аналогично предыдущему примеру, за исключением того, что у макроскопических систем, где  $\Omega(E)$  и  $\Omega'(E')$  — быстро меняющиеся функции, максимум  $P(E)$  оказывается крайне узким.

\*\*) Мы используем частные производные, чтобы обратить внимание на то, что все внешние параметры системы считаются фиксированными.

которое одновременно является условием максимума самой вероятности  $P(E)$ . С помощью (6) и (2) условие (7) принимает вид

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-1) = 0$$

или

$$\beta(E) = \beta'(E'), \quad (8)$$

где функции  $\beta$  и соответственно  $\beta'$  определены так:

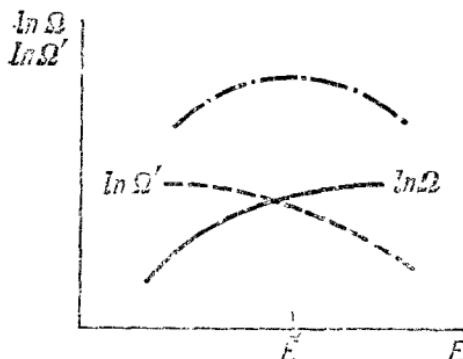


Рис. 4.3. Зависимость  $\ln \Omega(E)$  и  $\ln \Omega'(E') \equiv \ln \Omega'(E^* - E)$  от энергии  $E$ . Из (3.38) следует, что  $\ln \Omega(E) \sim f \ln(E - E_0) + \text{const}$ . Обе кривые обращены выпуклостью вверх и их сумма (показанная штрих-пунктирной линией) имеет единственный максимум при некотором значении  $\tilde{E}$ . Широкий максимум для медленно меняющегося логарифма  $P(\tilde{E})$  в формуле (6) соответствует крайне резкому максимуму самой величины  $P(E)$ .

что функция  $P(E)$  становится пренебрежимо малой в максимуме, если отклонение  $E$  от  $\tilde{E}$  заметно превышает величину  $\Delta E$ , приблизительно равную

$$\Delta E \sim \frac{\tilde{E}}{\sqrt{f}}, \quad (10)$$

где  $f$  — число степеней свободы меньшей из двух взаимодействующих систем, а  $\tilde{E}$  намного превосходит наименьшую из возможных энергий (основное состояние) системы  $A$ . Если, например, меньшая из систем содержит моль атомов, то  $f$  — порядка числа Авогадро:

$$f \sim 10^{24}$$

и

$$\Delta E \sim 10^{-12} \tilde{E}. \quad (11)$$

Таким образом, вероятность  $P(E)$  обычно имеет вблизи значения  $\tilde{E}$  чрезвычайно резкий максимум. Величина  $P(E)$  становится пренебрежимо малой, если относительное отклонение  $E$  от  $\tilde{E}$  имеет порядок  $10^{-12}$ . Это означает, что энергия  $E$  никогда практически не отличается от  $\tilde{E}$ ; в частности, среднее значение энергии  $\bar{E}$  для системы  $A$  также должно быть равно  $\tilde{E}$ , т. е.  $\bar{E} = \tilde{E}$ . В этом примере мы опять имеем дело со случаем, когда система состоит из очень большого числа частиц, и поэтому относительная величина флуктуации энергии около ее среднего значения исключительно мала.

$$\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E}. \quad (9)$$

Равенство (8) является фундаментальным условием, которое определяет то значение  $\tilde{E}$  энергии системы  $A$  (и соответственно значение  $E^* - \tilde{E} = \tilde{E}'$  энергии системы  $A'$ ), которое осуществляется с наибольшей вероятностью  $P(E)$ .

**Острота максимума  $P(E)$ .** Чтобы оценить, как быстро уменьшается функция  $\ln P(E)$  по мере отклонения энергии  $E$  от  $\tilde{E}$ , нужно исследовать поведение вероятности  $P(E)$  вблизи максимума. В приложении (П.3) показано, малой по сравнению со своим зна-

*Некоторые определения.* Мы видим, что при изучении теплового равновесия исключительно важны такие характеристики систем  $A$  и  $A'$ , как  $\ln \Omega$  и  $\beta$ . Обычно для этих величин используют специальные обозначения и наименования.

Заметим, что параметр  $\beta$ , как это видно из (9), имеет размерность обратной энергии. Часто удобно выражать  $\beta^{-1}$  через некоторую положительную постоянную  $k$ , которая имеет размерность энергии и может быть выражена в эргах. (Эта постоянная называется *постоянной Больцмана* и ее величина может быть выбрана определенным образом раз и навсегда.) Параметр  $\beta^{-1}$  можно теперь записать в виде

$$\boxed{\frac{1}{\beta} = kT}, \quad (12)$$

где величина  $T$  измеряет энергию в единицах  $k$ .

Этот новый параметр  $T$  называется *абсолютной температурой* рассматриваемой системы и его величина обычно выражается в *градусах* \*). Физическая причина для термина «температура» станет более ясной из п. 4.3.

С помощью (9) мы можем связать  $T$  и  $\ln \Omega$ :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad (13)$$

где  $S$  — новая величина, определенная следующим образом:

$$\boxed{S = k \ln \Omega}. \quad (14)$$

Эта величина  $S$  называется *энтропией* рассматриваемой системы. Она имеет размерность энергии, так как содержит множитель  $k$ . Из определения энтропии (14) следует, что она является логарифмической мерой числа доступных состояний системы. В соответствии со сделанными в конце п. 3.6 замечаниями энтропия является количественной мерой степени молекулярного беспорядка в системе \*\*).

Имея в виду сделанные выше определения, мы можем сказать, что условие максимума  $P(E)$  благодаря равенству (3) эквивалентно утверждению, что энтропия  $S^* = k \ln \Omega^*$  составной системы имеет максимум по отношению к энергии  $E$  подсистемы  $A$ . Из (6) следует, что условие максимума вероятности эквивалентно утверждению, что

$$S^* = S + S' = \text{maximum}. \quad (15)$$

\* ) Например, абсолютная температура в 5 градусов отвечает энергии 5  $k$ .

\*\*) Заметим, что энтропия, заданная равенством (14), имеет определенное значение, которое, как это следует из равенства (3.40), не зависит от величины интервалов энергии  $\delta E$ . Кроме того, поскольку  $\delta E$  есть фиксированный и не зависящий от  $E$  интервал энергии, то производная (9), определяющая величину  $\beta$  или  $T$ , также не зависит от  $\delta E$ .

Это условие выполнено, если выполнено условие (8), т. е. если

$$T = T'. \quad (16)$$

Наше рассуждение показывает, что в состоянии равновесия энергия  $E$  системы  $A$  принимает такое значение, чтобы энтропия составной изолированной системы  $A^*$  стала максимальной. В этом случае система  $A^*$  будет распределена по наибольшему числу возможных состояний, т. е. она будет находиться в наиболее хаотическом макросостоянии.

#### 4.2. Приближение к тепловому равновесию

Мы видели, что вероятность  $P(E)$  имеет исключительно острый максимум при энергии  $E = \bar{E}$ . Поэтому, если  $A$  и  $A'$  находятся в тепловом контакте, в состоянии равновесия система  $A$  почти всегда имеет энергию, весьма близкую к  $\bar{E}$ , в то время как энергия системы  $A'$  предельно близка к  $\bar{E}' = E^* - \bar{E}$ . В исключительно хорошем приближении средние энергии этих систем также равны указанным величинам, т. е.

$$\bar{E} = \bar{E} \quad \text{и} \quad \bar{E}' = \bar{E}'. \quad (17)$$

Теперь рассмотрим ситуацию, когда сначала системы  $A$  и  $A'$  изолированы друг от друга и находятся в равновесии, а их средние энергии равны  $\bar{E}_i$  и  $\bar{E}'_i$  соответственно. Затем между этими системами создается тепловой контакт и они приобретают возможность обмениваться энергией. В начале действия контакта ситуация является крайне мало вероятной, если только энергии обеих систем случайно не оказались очень близкими к  $\bar{E}$  и  $\bar{E}'$ . В согласии с постулатом (3.18), системы начнут обмениваться энергией, и обмен будет происходить до тех пор, пока они не достигнут равновесного состояния, рассмотренного в предыдущих параграфах. В равновесии конечные значения энергий будут равны согласно (17)

$$\bar{E}_f = \bar{E} \quad \text{и} \quad \bar{E}'_f = \bar{E}', \quad (18)$$

так что вероятность  $P(E)$  достигнет максимума. При этом параметры  $\beta$  обеих систем сравняются:

$$\beta_f = \beta'_f, \quad (19)$$

где  $\beta_f = \beta(\bar{E}_f)$  и  $\beta'_f = \beta(\bar{E}'_f)$ .

Из формулы (6) и определения (14) следует, что заключение о том, что системы обмениваются энергией до тех пор, пока вероятность  $P(E)$  не станет максимальной, эквивалентно утверждению, что обмен энергии происходит до тех пор, пока полная энтропия системы не станет максимальной. Поэтому конечная энтропия не может быть меньше начальной, т. е.

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}'_f) \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}'_i),$$