ГЛАВА 7

ОБЩЕЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

До сих пор мы занимались главным образом тепловым взаимодействием. Чтобы достичь большей общности, следует несколько расширить рассмотрение, включив в него произвольные взаимодействия между макроскопическими системами. В соответствии с такой программой в двух следующих параграфах мы постараемся выйти за рамки главы 4, рассмотрев поведение взаимодействующих систем при изменении их внешних параметров. В таком взаимодействии, кроме обмена теплом, происходит и совершение работы. Понимание общего случая любых взаимодействий заполнит недостающее звено в развитии наших идей и мы получим все основные результаты статистической термодинамики. Мощь этой теории проявляется во многих ее применениях к разнообразным проблемам физики, химии, биологии и техники. Мы сможем рассмотреть только несколько наиболее важных примеров.

7.1. Зависимость числа состояний от внешних параметров

Рассмотрим какую-нибудь макроскопическую систему, которая характеризуется одним или несколькими внешними параметрами, например, своим объемом V или величиной внешнего магнитного поля B, в котором она находится. Для простоты рассмотрим случай, когда меняется только один из внешних параметров системы,— обозначим его через x. Обобщение на случай изменения нескольких параметров не составит труда. Число Ω квантовых состояний такой системы в заданном интервале энергий от E до $E+\delta E$ зависит не только от энергии E, но и от тех значений, которые принимает внешний параметр x. Мы можем написать, что $\Omega=\Omega(E, x)$, и нас будет интересовать зависимость Ω от x.

Энергия E_r каждого квантового состояния r зависит от значения внешнего параметра x, т. е. $E_r=E_r(x)$. Если величина внешнего параметра x изменяется на бесконечно малую величину dx, энергия E_r состояния r меняется соответственно:

$$dE_r=\frac{\partial E_r}{\partial x}dx=X_r dx, \tag{1}$$

где

$$X_r \equiv \frac{\partial E_r}{\partial x}. \tag{2}$$

Заданное изменение dx внешнего параметра обычно меняет энергию различных состояний на разную величину. Величина $\partial E_r/\partial x$ зависит поэтому от данного состояния r, и X_r для разных состояний имеет разное значение.

Чтобы облегчить наши рассуждения, разобьем шкалу возможных значений X_r на малые и фиксированные интервалы δX. Рассмотрим полное число состояний $\Omega(E, x)$, энергия которых лежит между E и $E+\delta E$, когда внешний параметр имеет значение x. Среди этих состояний мы сначала рассмотрим такие (обозначим их индексом i), для которых X_r лежит в интервале от $X^{(i)}$ до $X^{(i)}+\delta X$. Обозначим число таких состояний через $\Omega^{(i)}(E, x)$. Все эти состояния об-

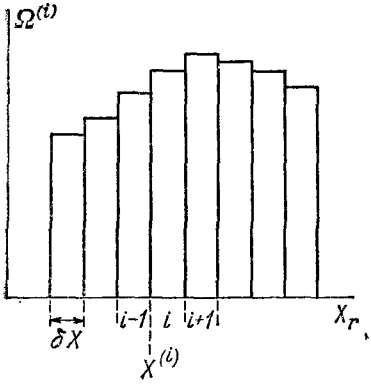

Рис. 7.1. Зависимость числа $\Omega^{(i)}$ состояний, для которых $X_r \equiv \partial E_r/\partial x$ находится в интервале между $X^{(i)}$ и $X^{(i)}+\delta X$, от индекса i, обозначающего номер интервала. Суммирование $\Omega^{(i)}$ по всем возможным интервалам дает полное число состояний $\Omega(E, x)$, имеющих энергию от E до $E+\delta E$ при значении внешнего параметра, равном x.

Рис. 7.2. Схема уровней энергии, из которой видно, что происходит, когда изменение dx внешнего параметра вызывает изменение энергии E_r каждого состояния r на величину $X^{(i)}dx$. (Начальное значение энергии обозначено сплошной чертой, измененное значение — штриховой.)

ладают одним общим свойством: энергия каждого из них изменяется на одну и ту же величину $X^{(i)}\,dx$ при изменении внешнего параметра на dx. Если $X^{(i)}$ положительно, то каждое из этих состояний, лежащих в интервале энергий $X^{(i)}\,dx$ ниже E, изменит свою энергию от значения, меньшего E, до значения, большего E (рис. 7.2). Число таких состояний на единичный интервал энергии равно $(\Omega^{(i)}/\delta E)$, поэтому на интервал энергии $X^{(i)}dx$ придется $(\Omega^{(i)}/\delta E)X^{(i)}\,dx$ таких состояний. Мы можем, таким образом, сказать, что

$\Gamma^{(i)}(E) \equiv$ число состояний (среди $\Omega^{(i)}(E, x)$ состояний, обозначенных индексом i), энергия которых меняется от значения, *меньшего* E, до значения, *большего* E, при бесконечно малом изменении внешнего параметра от x до $x+dx$, (3)

равно

$$\Gamma^{(i)}(E) = \frac{\Omega^{(i)}(E, x)}{\delta E} X^{(i)}\,dx. \tag{4}$$

Если $X^{(i)}$ отрицательно, формула (4) остается верной, но $\Gamma^{(i)}$ отрицательно: в этом случае положительное число состояний, равное $-\Gamma^{(i)}$, меняет свою энергию от значения, *большего* E, до значения, *меньшего* E *).

Рассмотрим теперь все $\Omega(E, x)$ состояний, энергия которых лежит между E и $E+\delta E$ при значении внешнего параметра x. Чтобы найти величину

$\Gamma(E) \equiv$ *полное* число состояний (среди *всех* $\Omega(E, x)$ состояний), энергия которых меняется от значения, меньшего E, до значения, большего E, при бесконечно малом изменении внешнего параметра от x до $x+dx$, (5)

мы должны просуммировать (4) по всем возможным индексам i состояний (т. е. по состояниям со всеми возможными значениями $\partial E_r/\partial x$). Тогда мы получим

$$\Gamma(E) = \sum_i \Gamma^{(i)}(E) = \left[\sum_i \Omega^{(i)}(E, x) X^{(i)}\right] \frac{dx}{\delta E},$$

или

$$\boxed{\Gamma(E) = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \overline{X} dx,} \tag{6}$$

где

$$\overline{X} \equiv \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum \Omega^{(i)}(E, x) X^{(i)}. \tag{7}$$

Величина $\overline{X}$ является средним значением X_r по всем состояниям r, лежащим в интервале энергий от E до $E+\delta E$, причем каждое такое состояние считается равновероятным, как это должно быть в равновесии. Среднее значение $\overline{X}$, определенное формулой (7), зависит, разумеется, от E и x. Воспользовавшись определением (2), мы замечаем, что величина

$$\overline{X} dx = \overline{\frac{\partial E_r}{\partial x}} dx = đW \tag{8}$$

представляет собой среднее возрастание энергии системы, если система с равной вероятностью находится в любом из доступных состояний первоначального интервала энергий. Другими словами, это просто макроскопическая работа $đW$, производимая над системой в состоянии равновесия, т. е. когда изменение внешних параметров совершается квазистатически.

Зная величину $\Gamma(E)$, нам будет не трудно получить выражение для изменения $\Omega(E, x)$ при бесконечно малом изменении внешнего параметра x и фиксированном значении энергии E. Рассмотрим полное число $\Omega(E, x)$ состояний в интервале энергий от E до $E+\delta E$.

*) Заметим, что (4) дает число уровней энергии, пересекающих энергию E снизу. Соображения, которые привели к формуле (4), аналогичны тем, которые мы использовали в п. 1.6 для нахождения числа молекул, проходящих через заданную поверхность в газе.

Если внешний параметр меняется от x до $x+dx$, то число состояний в этом интервале энергии меняется на величину $[\partial\Omega(E, x)/\partial x]dx$, которая равна: (число состояний, входящих в интервал, потому что их энергия изменяется от значения, меньшего E, до значения, большего E) минус (число состояний, выходящих из интервала, потому что их энергия изменяется от значения, меньшего $E+\delta E$ до значения, большего $E+\delta E$). Это можно записать так:

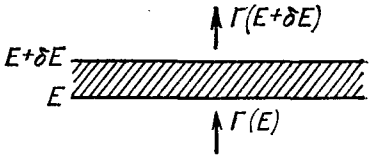

Рис. 7.3. При изменении внешнего параметра число состояний в области энергий от E до $E+\delta E$ меняется, так как энергетические уровни различных состояний попадают в эту область и покидают ее.

$$\frac{\partial\Omega(E, x)}{\partial x}dx = \Gamma(E) - \Gamma(E+\delta E) = -\frac{\partial\Gamma}{\partial E}\delta E. \qquad (9)$$

Подставим Γ из (6) в (9). Тогда величины δE и dx сократятся и мы получим

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial E}(\Omega\overline{X}), \qquad (10)$$

или

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial\Omega}{\partial E}\overline{X} - \Omega\frac{\partial\overline{X}}{\partial E}.$$

Деля обе части равенства на Ω, мы получаем

$$\frac{\partial\ln\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\overline{X} - \frac{\partial\overline{X}}{\partial E}. \qquad (11)$$

Для макроскопической системы первый член справа имеет порядок $f\overline{X}/(E-E_0)$, где f — число степеней свободы системы, основное состояние которой имеет энергию E_0. Порядок величины второго члена приблизительно равен $\overline{X}/(E-E_0)$. Так как f имеет порядок числа Авогадро, т. е. $f\sim10^{24}$, то вторым членом в (11) можно пренебречь, и (11) сводится к следующему:

$$\frac{\partial\ln\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}\overline{X}, \qquad (12)$$

или

$$\boxed{\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial x}\right)_E = -\beta\overline{X}.} \qquad (13)$$

Здесь мы воспользовались определением (4.9) абсолютного температурного параметра β. Буква E у знака частной производной обращает наше внимание на то, что, беря производную, мы считаем энергию E величиной постоянной. В соответствии с определением (2)

$$\overline{X} \equiv \overline{\frac{\partial E_r}{\partial x}}. \qquad (14)$$

В частном случае, когда внешний параметр x означает расстояние, величина $\overline{X}$ имеет размерность силы. В общем случае размерность

величины $\overline{X}$ может быть любой. Величина $\overline{X}$ называется *средним значением обобщенной силы, сопряженной с внешним параметром* x.

В качестве примера рассмотрим случай, когда внешним параметром системы является ее объем: $x=V$. При этом работа $đW$, совершаемая над системой, когда ее объем V квазистатически увеличивается на dV, равна $đW=-\bar{p}\,dV$, где $\bar{p}$ — среднее давление, оказываемое на систему. Эта работа действительно имеет вид (8), т. е.

$$đW=\overline{X}dV=-\bar{p}dV,$$

откуда

$$\overline{X}=-\bar{p}.$$

В этом случае среднее значение обобщенной силы $\overline{X}$ равно среднему давлению $-\bar{p}$, действующему на систему. Из (13) мы получаем

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_E=\beta\bar{p}=\frac{\bar{p}}{kT}, \tag{15}$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E=\frac{\bar{p}}{T}, \tag{15a}$$

где $S=k\ln\Omega$ — энтропия системы. Заметим, что эта формула позволяет нам вычислить среднее давление, испытываемое системой, если известна зависимость ее энтропии от объема.

Мы получили формулу (13), рассматривая число уровней системы, входящих в данный интервал энергии и выходящих из него при изменении внешнего параметра. Эти соображения имеют очень важное физическое значение. Постараемся лучше понять суть приведенных выше рассуждений. Заметим, что выражение (12) эквивалентно следующему:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x}dx+\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}đW=0. \tag{16}$$

Здесь мы воспользовались формулой (8), чтобы написать $\overline{X}dx=đW$ для квазистатической работы, производимой над системой. Выражение (16) соответствует бесконечно малому изменению величины $\ln\Omega$, происходящему при одновременном изменении энергии E и внешнего параметра x системы. Таким образом, (16) эквивалентно следующему утверждению:

$$\ln\Omega(E+đW,\ x+dx)-\ln\Omega(E,\ x)=\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}đW+\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x}dx=0,$$

или

$$\ln\Omega(E+đW,\ x+dx)=\ln\Omega(E,\ x). \tag{17}$$

Выраженное словами, (17) означает следующее. Предположим, что произошло небольшое изменение внешнего параметра адиабатически изолированной системы. Тогда уровни энергии различных квантовых состояний также изменятся и соответственно полная энергия

системы изменится на величину $đW$, равную совершенной над системой работе. Если параметр x изменяется квазистатически, то система будет распределена по тем же состояниям, в которых она находилась вначале, но энергии самих состояний изменятся. Таким образом, в конце процесса мы найдем, что система распределена по тому же числу состояний (но при этом внешний параметр равен $x+dx$, а энергия равна $E+đW$), что и в начале процесса (когда внешний параметр был x, а энергия E). Это утверждение и является смыслом формулы (17); оно означает, что энтропия $S=k\ln\Omega$ адиабатически изолированной системы остается неизменной при бесконечно малом квазистатическом изменении внешних параметров. Если такое изменение параметров продолжается достаточно долго, оно в конце концов приведет к их конечному изменению. Эта последовательность бесконечно малых изменений будет иметь по-прежнему нулевое изменение энтропии. Мы приходим, таким образом, к важному выводу, что если в адиабатически изолированной системе происходит произвольное, но квазистатическое изменение параметров, то энтропия системы не меняется.

При квазистатическом адиабатическом процессе $\Delta S=0.$

(18)

Несмотря на то, что совершаемая квазистатически работа меняет энергию адиабатически изолированной системы, энтропия системы остается неизменной.

Следует подчеркнуть, что утверждение (18) справедливо только для *квазистатического* изменения внешних параметров. В противном случае, как это следует из рассуждений п. 3.6, энтропия адиабатически изолированной системы будет *возрастать*. [Рассмотрите, например, процесс, описанный в примере II в конце п. 3.6.]

7.2. Общие соотношения для состояния равновесия

Мы подготовлены теперь к рассмотрению наиболее общего случая, когда две макроскопические системы, A и A', взаимодействуют друг с другом как с помощью обмена теплом, так и совершая работу одна над другой. (На рис. 7.4 показан пример такого взаимодействия: два газа, A и A', разделены подвижной перегородкой, способной проводить тепло.) Анализ этой ситуации приводит к простому обобщению содержания п. 4.1. Если задана энергия E системы A, то тем самым определена и энергия E' системы A', так как полная энергия E^* сложной системы A^*, состоящей из систем A и A', постоянна. Число Ω^* доступных состояний системы A^* (или соот-

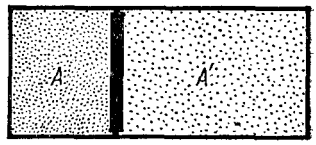

Рис. 7.4. Два газа, A и A', разделенные поршнем, проводящим тепло.