

системы изменится на величину dW , 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 $E+dW$), 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 совершающая 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.

ветственно ее энтропия $S^* = k \ln \Omega^*$) зависит от энергии E системы A и от нескольких внешних параметров x_1, x_2, \dots, x_n : $\Omega^* = \Omega^*(E; x_1, x_2, \dots, x_n)$. Это число Ω^* обычно имеет крайне резкий максимум для значения энергии $E = \bar{E}$ и для значений $x_\alpha = \bar{x}_\alpha$ каждого внешнего параметра (где $\alpha = 1, 2, \dots, n$). В равновесии сложная система A^* с подавляющей вероятностью находится в состоянии, когда энергия системы A равна \bar{E} , а внешние параметры равны \bar{x}_α . Соответственно среднее значение \bar{E} равно \bar{E} и среднее значение внешних параметров $\bar{x}_\alpha = \bar{x}_\alpha$.

Условия равновесия. Для определенности рассмотрим две произвольные системы, A и A' (например, системы, показанные на рис. 7.4), каждая из которых характеризуется единственным внешним параметром, а именно, своим объемом. Из закона сохранения энергии следует

$$E + E' = E^* = \text{const}. \quad (19)$$

Смещение перегородки вызывает изменение объема V системы A и соответственно объема V' системы A' , но объем V^* всей системы A^* не меняется:

$$V + V' = V^* = \text{const}. \quad (20)$$

Обозначим через $\Omega(E, V)$ число состояний, доступных системе A , когда ее энергия лежит в интервале от E до $E + \delta E$, а объем — в интервале от V до $V + \delta V$, и через $\Omega'(E', V')$ соответственное число состояний системы A' . Тогда число Ω^* состояний, доступных составной системе A^* , как это следует из (4.4), равно произведению Ω и Ω' :

$$\Omega^* = \Omega(E, V) \Omega'(E', V'), \quad (21)$$

где E' и V' связаны с E и V условиями (19) и (20). Таким образом, Ω^* зависит лишь от двух независимых параметров, E и V . Логарифмируя (21), мы получим

$$\ln \Omega^* = \ln \Omega + \ln \Omega' \quad (22)$$

или

$$S^* = S + S',$$

где энтропия каждой системы, по определению, равна $S = k \ln \Omega$. Из нашего основного статистического постулата (3.19) следует вывод: в состоянии равновесия наиболее вероятная ситуация отвечает таким значениям параметров E и V , при которых Ω^* или, что эквивалентно, S^* максимально. Положение максимума определяется условием

$$d \ln \Omega^* = d \ln \Omega + d \ln \Omega' = 0 \quad (23)$$

для произвольного малого изменения dE и dV энергии и объема. Мы можем написать следующее математическое равенство:

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV.$$

Если воспользоваться определением β и формулой (15), это выражение примет вид

$$d \ln \Omega = \beta dE + \bar{\beta} \bar{p} dV, \quad (24)$$

где \bar{p} — среднее давление, оказываемое системой A . Аналогично, для системы A' мы получаем

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \bar{\beta}' \bar{p}' dV,$$

или

$$d \ln \Omega' = -\beta' dE - \bar{\beta}' \bar{p}' dV, \quad (25)$$

если воспользоваться условиями (19) и (20), из которых следует, что $dE' = -dE$ и $dV' = -dV$. Условие (23) максимальной вероятности состояния равновесия теперь принимает вид

$$(\beta - \beta') dE + (\bar{\beta} \bar{p} - \bar{\beta}' \bar{p}') dV = 0. \quad (26)$$

Это соотношение должно выполняться для произвольных бесконечно малых значений dE и dV . Отсюда следует, что коэффициенты при обоих дифференциалах должны быть одновременно равны нулю. Мы получаем, что в равновесии

$$\beta - \beta' = 0$$

и

$$\bar{\beta} \bar{p} - \bar{\beta}' \bar{p}' = 0,$$

или

$$\boxed{\begin{aligned} \beta &= \beta', \\ \bar{p} &= \bar{p}'. \end{aligned}} \quad (27)$$

В состоянии равновесия достигаются такие значения энергии и объема систем, которые обеспечивают выполнение условия (27). Эти условия означают, что равенство температур необходимо для теплового равновесия, равенство давлений — для механического равновесия обеих систем. Полученные условия равновесия кажутся столь очевидными, что мы могли бы их написать сразу. Значение условий (27) заключается, однако, в том, что они автоматически следуют из значительно более общего принципа максимума полной энтропии S^* .

Бесконечно малое квазистатическое изменение состояния. Рассмотрим совершенно общий случай квазистатического процесса, заключающегося в том, что система A в результате взаимодействия с какой-то другой системой A' переходит из одного равновесного состояния (характеризующегося средней энергией \bar{E} и значениями внешних параметров \bar{x}_α , где $\alpha = 1, 2, \dots, n$) в другое бесконечно близкое состояние (средняя энергия $\bar{E} + d\bar{E}$ и внешние параметры $\bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha$). При этом бесконечно малом изменении состояния система A поглощает тепло и совершает работу. Каково изменение энтропии системы в этом процессе?

Так как $\Omega = \Omega(E; x_1, \dots, x_n)$, мы можем написать следующее общее выражение для полного изменения $\ln \Omega$:

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha. \quad (28)$$

Выражение (13) было получено для изменения одного из внешних параметров, когда все остальные параметры считались постоянными. Применяя его для каждой из частных производных в (28), мы получим

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = -\beta \bar{X}_\alpha = -\beta \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_\alpha}, \quad (29)$$

и выражение (28) примет вид

$$d \ln \Omega = \beta d\bar{E} - \beta \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha. \quad (30)$$

Суммируя по всем внешним параметрам, мы получим среднее возрастание энергии системы, вызванное изменением внешних параметров, т. е. работу dW , совершающую над системой при бесконечно малом изменении состояния:

$$\sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha d\bar{x}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \bar{E}_r}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha = dW.$$

Таким образом, (30) принимает вид

$$d \ln \Omega = \beta (d\bar{E} - dW) = \beta dQ. \quad (31)$$

Действительно, $(d\bar{E} - dW)$ равно бесконечно малому количеству тепла dQ , поглощенному системой в рассматриваемом процессе. Имея в виду, что $\beta = (kT)^{-1}$ и $S = k \ln \Omega$, мы получаем из формулы (31) следующее утверждение:

При любом бесконечно малом квазистатическом изменении состояния

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (32)$$

Мы имели уже это соотношение [см. (4.42)] для специального случая, когда все внешние параметры системы фиксированы. Здесь мы обобщили этот результат и показали, что он сохраняется и для случая любого квазистационарного процесса, даже если производится работа. Заметим, что если поглощения тепла нет, т. е. $dQ=0$ (возрастание средней энергии системы происходит исключительно из-за того, что над системой совершается работа), то изменение энтропии $dS=0$, в соответствии с высказанным выше утверждением (18).

Мы будем называть (32) основным термодинамическим соотношением. Оно представляет собой очень важное и плодотворное утверж-

дение, которому можно придать много эквивалентных форм; например,

$$TdS = dQ = d\bar{E} - dW. \quad (33)$$

Если единственным, имеющим значение, внешним параметром системы является объем V , то производимая над системой работа равна $-\bar{p}dV$, где \bar{p} — среднее значение давления. В этом случае (33) принимает вид

$$TdS = d\bar{E} + \bar{p}dV. \quad (34)$$

Формула (32) дает возможность обобщить рассуждение п. 5.5, так как она позволяет вычислить разность энтропий любых двух макросостояний системы по измерениям поглощенного системой тепла *). Рассмотрим два любых макросостояния a и b системы. Энтропия системы в этих макросостояниях имеет определенные значения, которые мы обозначим S_a и S_b соответственно. Разность энтропий можно вычислить любым удобным нам способом, но она всегда будет иметь одно и то же значение $S_b - S_a$. В частности, мы можем перейти из состояния a в состояние b с помощью *любого квазистатического процесса*, когда система все время остается бесконечно близкой к состоянию равновесия и выражение (32) справедливо на любой стадии процесса. Поэтому мы можем написать, что интересующее нас изменение энтропии равно сумме или интегралу:

$$S_b - S_a \equiv \int_a^b \frac{dQ}{T} \text{ (при квазистатическом процессе).} \quad (35)$$

Замечание в скобках напоминает нам, что интеграл должен быть вычислен для *квазистатического процесса*, осуществляющего переход из a в b . На каждой стадии процесса абсолютная температура T является хорошо измеряемой величиной; то же относится и к количеству поглощенного тепла dQ . Таким образом, формула (35) дает возможность определить разность энтропии по простым измерениям тепла и температуры.

Левая часть (35) зависит только от начального и конечного макросостояния. Поэтому значение интеграла в первой части (35) не зависит от конкретного характера квазистатического процесса, выбранного для перехода из a в b . Таким образом,

$$\int_a^b \frac{dQ}{T} \text{ имеет одинаковое значение для любого квазистатического процесса } a \rightarrow b. \quad (36)$$

Заметим, что значение других интегралов зависит от природы процесса. Например, полное количество тепла, поглощенного

*) В п. 5.5 было показано, как это можно сделать в частном случае, когда рассматриваемые макросостояния характеризуются одними и теми же значениями внешних параметров системы.

системой в квазистатическом процессе перехода из макросостояния a в макросостояние b , равно

$$Q = \int_a^b dQ,$$

и эта величина зависит существенным образом от характера процесса, выбранного для перехода $a \rightarrow b$. В следующем параграфе мы покажем это на некоторых примерах.

7.3. Применения к идеальному газу

Чтобы лучше понять результаты, полученные в предыдущем параграфе, мы применим их к простому случаю идеального газа. Такой газ, независимо от того, является ли он одноатомным или многоатомным, характеризуется следующими двумя свойствами:

1. Уравнение состояния, связывающее среднее давление, температуру и объем, занимаемый v молями газа, имеет вид (4.93), т. е.

$$\bar{p}V = vRT. \quad (37)$$

2. При фиксированной температуре среднее значение \bar{E} внутренней энергии газа [см. (4.86)] не зависит от его объема:

$$\bar{E} = \bar{E}(T) \text{ независимо от } V. \quad (38)$$

Среднее значение внутренней энергии \bar{E} непосредственно связано с молярной теплоемкостью c_v (при постоянном объеме). Действительно, из (5.23) следует

$$c_v = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V. \quad (39)$$

Здесь индекс V указывает на то, что при дифференцировании объем V считается постоянным. Из (38) следует, что молярная теплоемкость также не зависит от объема V газа, но может зависеть от его температуры T . Если объем V не меняется, то (39) позволяет нам написать следующее выражение для изменения средней энергии \bar{E} при изменении абсолютной температуры на величину dT :

$$d\bar{E} = v c_v dT. \quad (40)$$

Из второго свойства идеального газа (38) следует, что приращение внутренней энергии идеального газа может возникнуть только от изменения температуры и не зависит от того, что происходит с объемом. Поэтому формула (40) имеет общее значение: она справедлива независимо от того, какими изменениями объема dV сопровождается изменение температуры dT . В специальном случае, когда c_v не зависит от T , из (40) следует:

$$\text{если } c_v \text{ не зависит от } T, \text{ то } \bar{E} = v c_v T + \text{const}. \quad (41)$$