

следует, что $T \propto \bar{p}V$. Подставляя $\bar{p}V$ вместо T в (55), получим

$$(\bar{p}V)^{c_V/R} V = \text{const.}$$

Возводя обе части равенства в степень R/c_V , получим

$$\bar{p}V^\gamma = \text{const.}, \quad (56)$$

где

$$\gamma = 1 + \frac{R}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V}. \quad (57)$$

Выражение (56) интересно сравнить с уравнением такого квазистатического процесса, когда газ не является термически изолированным, а удерживается при постоянной температуре T с помощью контакта с резервуаром, находящимся при той же температуре. В этом случае (37) дает

$$\bar{p}V = \text{const.} \quad (58)$$

Сравнение (56) и (58) показывает, что если газ термически изолирован, его давление падает с увеличением объема более быстро, чем в том случае, когда температура газа поддерживается постоянной.

Интересным приложением формулы (56) является задача о распространении звука в газе. Пусть частота звуковых колебаний равна ω ; тогда интервал времени между последовательными сжатиями и разрежениями данного малого объема газа будет порядка $\tau \sim 1/\omega$. Частота ω обычного звука достаточно велика и величина τ соответственно мала. За время порядка τ не успевает происходить обмен теплом между нашим малым объемом газа и окружающей газовой средой. Поэтому каждый малый элемент газа испытывает сжатие и расширение, которые являются адиабатическими, и его упругие свойства описываются уравнением (56). В результате оказывается, что скорость распространения звука в газе зависит от константы γ , т. е. от удельной теплоемкости газа. Таким образом, измерение скорости звука является прямым методом определения величины γ [формула (57)].

7.4. Основные положения статистической термодинамики

Мы начали со статистических постулатов п. 3.3, а затем подробно исследовали тепловое и механическое взаимодействие между макроскопическими системами. В частности, мы рассмотрели основные положения теории, которая носит название *статистической термодинамики*. Теперь мы прервем наше изложение, с тем, чтобы вернуться к этим основным положениям.

Первые четыре положения называются *законами термодинамики*. Мы перечислим их в обычном порядке, а для того, чтобы сохранить традиционные названия, начнем их нумерацию с нуля *).

Положение 0. Оно заключается в следующем простом результате, рассмотренном в п. 4.3.

Нулевой закон термодинамики. Если две системы находятся в тепловом равновесии с третьей системой, они будут в тепловом равновесии и друг с другом.

Это утверждение весьма важно, так как благодаря ему возможно применение термометра и на нем основана концепция температурного параметра, характеризующего макроскопические системы.

Положение 1. В п. 3.7 мы рассмотрели различные типы взаимодействий между макроскопическими системами, что привело нас к следующему положению об энергии системы.

Первый закон термодинамики. Равновесное макросостояние системы характеризуется величиной \bar{E} (она называется *внутренней энергией*), обладающей следующим свойством: для изолированной системы

$$\bar{E} = \text{const.} \quad (59)$$

Если система *взаимодействует* с другими системами и переходит из одного макросостояния в другое, окончательное изменение \bar{E} может быть записано в форме

$$\Delta\bar{E} = W + Q, \quad (60)$$

где W — макроскопическая работа, произведенная над системой в результате изменения ее внешних параметров. Величина Q , определяемая (60), называется *теплом, поглощенным системой*.

Положение (60) выражает закон сохранения энергии, который рассматривает тепло как форму энергии, не связанную ни с какими изменениями внешних параметров. Положение (60) также вводит понятие о новом параметре — внутренней энергии системы, — который характеризует ее макросостояние. Кроме того, оно дает способ определения внутренней энергии и поглощенного тепла через изменение макроскопической работы (см. п. 5.3).

Положение 2. Мы видели, что число состояний, доступных системе (или, что эквивалентно, ее энтропия), является величиной, имеющей фундаментальное значение при описании макросостояния системы. В п. 7.2 было показано, что изменение энтропии системы связано с поглощенным ею теплом по формуле (32). Мы показали также в п. 3.6, что изолированная система стремится достичь наиболее вероятной ситуации, в которой число доступных состояний (или, эквивалентно, энтропия) больше начального. (В специальном

*) Первый из этих законов обычно называется *нулевым законом*. Его значение было оценено лишь после того, как первый и второй законы получили свое численное обозначение.

случае, когда система сначала находилась в наиболее вероятной ситуации, она остается в равновесии и ее энтропия остается неизменной). Мы пришли, таким образом, к следующему положению.

Второй закон термодинамики. Равновесное макросостояние системы можно характеризовать величиной S (называемой *энтропией*), которая обладает следующими свойствами:

1. При любом бесконечно малом квазистатическом изменении состояния, когда система поглощает тепло dQ , ее энтропия меняется на величину

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (61)$$

где T — параметр, характеризующий макросостояние системы, который называется ее *абсолютной температурой*.

2. В любом процессе, когда термически изолированная система переходит из одного макросостояния в другое, ее энтропия имеет тенденцию возрастать, т. е.

$$dS \geqslant 0. \quad (62)$$

Значение формулы (61) заключается в том, что она дает возможность определить *разность* энтропий по измерениям поглощенного тепла и служит для характеристики абсолютной температуры системы. Смысл формулы (62) в том, что она указывает направление, в котором должно происходить развитие неравновесных ситуаций.

Положение 3. В п. 5.2 мы установили, что энтропия системы стремится к определенному предельному значению, когда абсолютная температура приближается к нулю. Это положение, заключенное в формуле (5.12), имеет следующий вид.

Третий закон термодинамики. Энтропия S системы обладает следующими предельными свойствами:

$$\text{при } T \rightarrow 0_+ \quad S \rightarrow S_0, \quad (63)$$

где S_0 — постоянная, не зависящая от структуры системы. Значение этого закона в том, что он устанавливает существование в системе, состоящей из определенного числа частиц данного типа, вблизи $T=0$ некоторого стандартного макросостояния, обладающего определенным значением энтропии. По отношению к этой энтропии могут быть измерены энтропии всех других макросостояний. Таким образом, вместо *разности* энтропий, определяемой формулой (61), мы можем получить абсолютные измерения действительного значения энтропии системы.

Положение 4. Число состояний Ω , доступных системе (или ее энтропию $S=k \ln \Omega$), можно считать функцией ряда макроскопических параметров (y_1, y_2, \dots, y_n). Если система изолирована и находится в равновесии, то наши основные статистические постулаты позволяют нам вычислить вероятность с помощью соотношения (3.20). Вероятность P нахождения системы в ситуации, характеризующейся данными значениями ее параметров, просто пропорци-

нальна числу состояний, доступных системе при этих значениях параметров. Так как $S = k \ln \Omega$, или $\Omega = e^{S/k}$, это приводит к следующему положению.

Статистическое соотношение. Для изолированной и находящейся в равновесии системе вероятность ее нахождения в определенном макросостоянии, характеризующемся энтропией S , имеет вид

$$P \propto e^{S/k}. \quad (64)$$

Значение этого утверждения в том, что оно дает возможность вычислить вероятность осуществления различных ситуаций. В частности, с помощью (64) можно вычислить статистические флуктуации, возникающие в любом равновесном состоянии.

Положение 5. Статистическое определение энтропии имеет фундаментальное значение. Оно может быть выражено следующим образом.

Связь с микроскопической физикой. Энтропия S системы связана с числом Ω доступных состояний системы соотношением

$$S = k \ln \Omega. \quad (65)$$

Значение этого положения в том, что оно позволяет вычислить энтропию из данных о микроскопических квантовых состояниях системы.

Обсуждение. Заметим, что положения 0—4, т. е. четыре закона термодинамики и статистическое соотношение, являются весьма общими утверждениями, имеющими *макроскопический* характер. Они не содержат никаких ссылок на атомы, из которых состоит рассматриваемая система. Таким образом, эти положения полностью независимы от микроскопических моделей, которые могут быть предложены для атомов и молекул системы и обладают большой общностью. Их можно использовать даже при полном отсутствии знаний об атомных свойствах рассматриваемой системы. Исторически законы термодинамики были введены как чисто макроскопические постулаты, задолго до появления атомной теории вещества. Полностью макроскопическое рассмотрение этих законов приводит к большому числу следствий. Изучение этих следствий — дело специальной и очень плодотворной отрасли физики, которая называется *термодинамикой*. Не меняя общности ее макроскопического содержания, термодинамику можно расширить, включив в нее статистическое соотношение (64); таким образом, мы приходим к так называемой *статистической термодинамике*.

Разумеется, степень нашего понимания и возможность предсказаний чрезвычайно возрастут, если мы сможем соединить статистический подход со знанием *микроскопических* свойств атомов и молекул системы. Такой подход и составляет суть *статистической механики*, которая включает в себя и соотношение (65). Статистическая механика дает нам возможность вычислить энтропию системы

и сделать множество конкретных вероятностных утверждений, основанных на формуле (64) или на ее следствиях (например, на каноническом распределении). Мы оказываемся в состоянии вычислить свойства макроскопической системы на основании ее микросвойств.

Основное содержание этой книги было посвящено статистической механике, которая является, таким образом, весьма всеобъемлющей дисциплиной. Она содержит в себе, как частный случай, термодинамические законы, которые не зависят от атомных свойств рассматриваемой системы.

7.5. Условия равновесия

Основные статистические постулаты, рассмотренные в п. 3.3, имели в виду либо равновесное состояние изолированной системы либо приближение системы к такому состоянию. Эти постулаты, составляющие основу наших рассуждений, были сформулированы в понятиях числа доступных состояний или, что эквивалентно, в понятии энтропии. Мы вернемся теперь к основным идеям, с тем чтобы выразить их в другой форме, более удобной для многих практических приложений.

Изолированная система. Начнем с рассмотрения смысла указанных постулатов для изолированной системы. Полная энергия такой

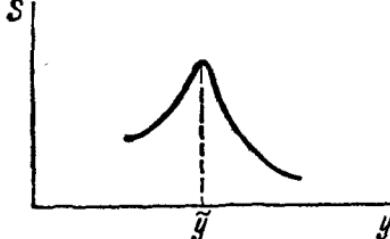


Рис. 7.6. График, показывающий зависимость энтропии S от некоторого макроскопического параметра y .

$\Omega(y)$ число состояний, доступных системе в том случае, когда параметр y лежит в интервале значений от y до $y+\delta y$. Соответственно энтропия системы равна, по определению, $S=k \ln \Omega$. Наш фундаментальный постулат (3.19) утверждает, что когда система находится в равновесии, ее с равной вероятностью можно найти в любом из доступных состояний. Если параметр y может меняться, то вероятность $P(y)$ обнаружить систему в ситуации, когда ее параметр y лежит между y и $y+\delta y$, определяется соотношением:

$$\boxed{\begin{aligned} &\text{в равновесном состоянии} \\ &P(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k}. \end{aligned}} \quad (66)$$