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 системы остается постоянной. Предположим, что система может быть описана макроскопически с помощью параметра y или нескольких параметров. (Например, y может означать энергию подсистемы A на рис. 3.9 или положение перегородки на рис. 3.10.) Число состояний, доступных системе, зависит от y. Разделим возможные значения y на небольшие равные интервалы δy и обозначим через $\Omega(y)$ 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:

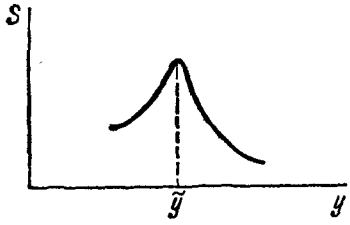

Рис. 7.6. График, показывающий зависимость энтропии S от некоторого макроскопического параметра y.

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

Пусть в некотором стандартном макросостоянии параметр y имеет значение y_0, тогда из (66) следует

$$\frac{P(y)}{P(y_0)} = e^{S(y)/k} / e^{S(y_0)/k},$$

или

$$P(y) = P_0 e^{\Delta S/k}, \tag{67}$$

где

$$\Delta S \equiv S(y) - S(y_0)$$

и $P_0 \equiv P(y_0)$. Отношение вероятностей определяется непосредственно *разностью* энтропий.

Из (66) следует, что в состоянии равновесия параметр y с наибольшей вероятностью принимает значение, при котором энтропия оказывается наибольшей. Даже плавный максимум величины $S = k \ln \Omega$ соответствует очень резкому максимуму величины Ω, а тем самым и вероятности P. Отсюда следует, что обычно величина y с подавляющей вероятностью принимает значения, очень близкие к тому значению $\tilde{y}$, при котором энтропия S достигает максимума. Итак,

Равновесное состояние изолированной системы характеризуется такими значениями своих параметров, при которых $S = \text{maximum}.$	(68)

В состоянии равновесия вероятность $P(y)$ наблюдения в ансамбле систем значения y, заметно отличного от $\tilde{y}$, очень мала. С другой стороны, мы можем заранее, с помощью внешнего воздействия или как-нибудь иначе, так приготовить систему, что в момент времени t_0 она с большей вероятностью окажется в макросостоянии, для которого параметр y принимает значение, сильно отличающееся от $\tilde{y}$. Если после этого момента времени t_0 мы снова изолируем систему, а параметр y сможет меняться, то система уже *не будет* в состоянии равновесия. В соответствии с постулатом (3.18) состояние системы будет теперь меняться во времени, пока не будет достигнуто распределение вероятностей (66), отвечающее состоянию равновесия. Другими словами, система развивается в таком направлении, что значения y, отвечающие бо́льшей энтропии, становятся более вероятными. Это значит, что энтропия увеличивается и результирующее изменение энтропии удовлетворяет неравенству

$$\Delta S \geqslant 0. \tag{69}$$

Изменение энтропии будет продолжаться, пока не будут достигнуты условия равновесия, при которых параметр y с подавляющей вероятностью будет иметь значение, отвечающее максимуму энтропии S.

Замечание о метастабильном равновесии. Возможно, что энтропия S, как это показано на рис. 7.7, будет обладать более чем одним максимумом. Если максимум энтропии при $\tilde{y}_b$ больше максимума при $\tilde{y}_a$, то соответствующие вероятности $P(y)$ в (66), благодаря экспоненциальной зависимости от S, окажутся намного больше при $\tilde{y}_b$, чем при $\tilde{y}_a$. В подлинном состоянии равновесия система поэтому почти всегда будет обладать значением параметра, равным $\tilde{y}_b$.

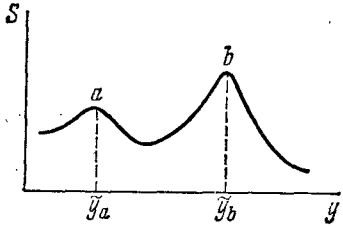

Рис. 7.7. График, иллюстрирующий наличие двух максимумов энтропии S, отвечающих двум различным значениям макроскопического параметра y.

Предположим теперь, что система специально приготовлена таким образом, чтобы ее параметр в некоторый начальный момент времени имел значение, не слишком далекое от $\tilde{y}_a$. Тогда дальнейшая эволюция системы приведет к осуществлению весьма вероятной ситуации, при которой параметр y будет очень близок к $\tilde{y}_a$. Несмотря на то, что ситуация, при которой параметр y очень близок к $\tilde{y}_b$, гораздо более вероятна, эта последняя ситуация может быть достигнута лишь в том случае, если система перейдет через область значений, где

$$\tilde{y}_a < y < \tilde{y}_b.$$

Эта область отвечает, однако, весьма маловероятной ситуации, и вероятность того, что без помощи извне система пройдет через нее, настолько мала, что потребуется очень большое время, пока система приблизится к окончательной равновесной ситуации, когда y близко к $\tilde{y}_b$. За время, представляющее практический интерес, состояние со значениями, близкими к $\tilde{y}_b$, может оказаться эффективно недоступным нашей системе. В то же время система сможет достичь равновесного состояния вблизи значения y, близкого к $\tilde{y}_a$. Такая ситуация называется *метастабильным равновесием*. Если окажется возможным найти какой-нибудь способ помочь переходу системы из состояний, где параметр y близок к $\tilde{y}_a$, в состояния, где он близок к $\tilde{y}_b$, то система быстро выйдет из состояния метастабильного равновесия, чтобы достичь состояния истинного равновесия, в котором y близок к $\tilde{y}_b$.

Примеры такого рода весьма эффектны. Например, вода в состоянии истинного равновесия вблизи 0° С существует в форме льда. Если, однако, медленно охлаждать очень чистую воду, мы можем иметь жидкость в состоянии метастабильного равновесия вплоть до температуры —20° С, или еще меньшей. Если мы теперь введем в такую воду зерна или пыль, то тем самым мы поможем началу роста ледяных кристаллов и жидкость внезапно замерзнет, достигнув тем самым своего истинного равновесного состояния.

Система в контакте с резервуаром. Допустим, что интересующая нас система (обозначим ее A) не изолирована и может взаимодействовать с другой или многими системами (которые мы обозначим A'). Составная система A^*, состоящая из A и A', является изолированной системой. Условия равновесия системы A могут быть получены из рассмотрения свойств изолированной системы A^*, уже известных нам.

Большинство лабораторных опытов выполняется в условиях постоянных температуры и давления. Обычно рассматриваемая система A находится в термическом контакте с тепловым резервуаром (им может быть окружающая атмосфера или водяная баня), температура которого постоянна, а объем системы A не является фиксированным. Система обычно находится при постоянном давле-

нии (им может быть давление окружающей атмосферы). Попытаемся установить условия равновесия системы A, находящейся в контакте с резервуаром A', который остается при постоянном давлении p' и постоянной температуре T'. Система A может обмениваться теплом с системой A', но размеры последней столь велики, что этот обмен не влияет на ее температуру T'. Система A может менять свой объем за счет системы A' и производить работу над этой системой; но, аналогично, из-за больших размеров системы A' эти относительно небольшие изменения объема *) не вызовут изменения давления p'.

Допустим, что система A описывается некоторым макроскопическим параметром y (или несколькими параметрами). При этом число состояний $\Omega^*(y)$, доступных составной системе A^*, будет равно произведению числа состояний $\Omega(y)$, доступных системе A при данном значении параметра y, на число состояний $\Omega'(y)$, доступных резервуару A' в этих условиях. Таким образом,

$$\Omega^* = \Omega\Omega'. \qquad (70)$$

Из определения энтропии $S = k \ln \Omega$ следует, что

$$S^* = S + S', \qquad (70а)$$

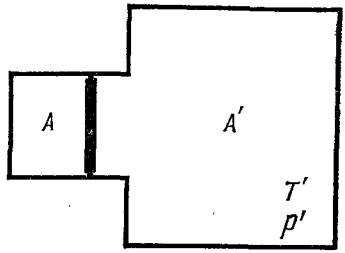

Рис. 7.8. Система A, находящаяся в контакте с тепловым резервуаром A' при постоянных температуре T' и давлении p'.

где S^* — энтропия составной системы $A+A'$, а S и S' — энтропии систем A и A' соответственно. Выберем некоторое исходное макросостояние, для которого параметр y принимает значение y_0. Применив к составной системе A^*, которая является изолированной, формулу (67), мы получим вероятность $P(y)$ того, что параметр y принимает значение, лежащее в интервале от y до $y+dy$:

$$P(y) = P_0 e^{\Delta S^*/k}. \qquad (71)$$

Здесь $\Delta S^* = S^*(y) - S^*(y_0)$, а из (70а) следует, что

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S'. \qquad (72)$$

Попытаемся упростить (72), выразив изменение энтропии резервуара через величины, относящиеся к интересующей нас системе A.

Резервуар A' очень велик, поэтому, даже поглотив некоторое количество тепла Q' от системы A, он остается в равновесном состоянии с неизменившимися значениями температуры T' и давления p'. Изменение энтропии резервуара в таком квазистатическом

*) Система A' может быть неким резервуаром, с которым система A взаимодействует обменом тепла и совершением работы с помощью давления. Но A' можно представить себе и как комбинацию двух резервуаров: один из них имеет температуру T' и его взаимодействие с A ограничивается передачей тепла, другой резервуар находится при давлении p' и взаимодействует с A совершением механической работы.

процессе согласно (32) равно

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'}. \tag{73}$$

Но тепло Q', поглощенное резервуаром A при изменении параметра от y_0 до y, равно

$$Q' = \Delta\overline{E}' - W'. \tag{74}$$

Здесь $\Delta\overline{E}'$ — изменение средней энергии системы A', W' — работа, совершаемая над A', когда объем системы A меняется на величину $\Delta V \equiv V(y) - V(y_0)$. Объем резервуара при этом меняется на величину $-\Delta V$, а работа, совершаемая системой A против сил давления резервуара, согласно (5.14) равна $W' = p'\Delta V$. Далее из закона сохранения энергии для составной системы A^* следует, что $\Delta\overline{E}' = -\Delta\overline{E}$, где $\Delta\overline{E} \equiv \overline{E}(y) - \overline{E}(y_0)$ представляет собой изменение средней энергии системы A. Таким образом, (74) принимает вид

$$Q' = -\Delta\overline{E} - p'\Delta V.$$

Используя (72) и (73), мы получаем

$$\Delta S^* = \Delta S - \frac{\Delta\overline{E} + p'\,\Delta V}{T'} = -\frac{-T'\,\Delta S + \Delta\overline{E} + p'\,\Delta V}{T'}. \tag{75}$$

Чтобы упростить стоящее справа выражение, введем новую функцию

$$\boxed{G \equiv \overline{E} - T'S + p'V,} \tag{76}$$

которая содержит величины $\overline{E}$, S и V, относящиеся к системе A, и давление p' и температуру T' резервуара. Так как последние две величины постоянны, мы имеем

$$\Delta G = \Delta\overline{E} - T'\Delta S + p'\Delta V.$$

Теперь выражение (75) принимает простой вид:

$$\boxed{\Delta S^* = -\frac{\Delta G}{T'},} \tag{77}$$

где $\Delta G \equiv G(y) - G(y_0)$. Функция G, определяемая (76), имеет размерность энергии и носит название *гиббсовской свободной энергии* системы A для данной температуры T' и постоянного давления p'.

Из формулы (77) следует, что если энтропия S^* полной системы A^* возрастает, то гиббсовская свободная энергия подсистемы A *уменьшается*. Поэтому *максимум* вероятности (71) или *максимум* энтропии S^* для составной изолированной системы A^* соответствует *минимуму* гиббсовской свободной энергии для подсистемы A. Мы пришли,

таким образом, к следующему утверждению:

Равновесная ситуация в системе, находящейся в контакте с резервуаром, температура и давление которого постоянны, характеризуется такими значениями параметров, при которых $G = \text{minimum}.$	(78)

Это утверждение соответствует утверждению (68) для изолированной системы. Допустим, что условие (78) не выполнено, так что система A не находится в равновесии. В этом случае ситуация будет развиваться в таком направлении, чтобы энтропия S^* составной системы A^* возрастала. Рост энтропии будет происходить до установления окончательной равновесной ситуации, при которой параметры системы A приобретают, с подавляющей вероятностью, значения, соответствующие максимуму S^*. Это утверждение удобнее выразить с помощью гиббсовской свободной энергии системы A: ситуация будет развиваться в таком направлении, чтобы свободная энергия G системы A *уменьшалась*, т. е.

$$\Delta G \leqslant 0. \tag{79}$$

Это уменьшение будет продолжаться до установления окончательного равновесия, при котором параметры системы A с подавляющей вероятностью приобретают значение, соответствующее минимуму G.

Подставляя (77) в (71), мы получаем следующее простое утверждение:

$$P = P_0 e^{-\Delta G/kT'}. \tag{80}$$

Так как $\Delta G = G(y) - G(y_0)$, где $G(y_0)$ — константа, определяемая выбором стандартного состояния, результат (80) может быть выражен в следующем виде:

в равновесном состоянии $P(y) \propto e^{-G(y)/kT}.$	(81)

Этот результат аналогичен результату (66) для изолированной системы. Из (81) следует, что вероятность $P(y)$ имеет максимум, когда $G(y)$ минимально.

Большинство систем, представляющих интерес для физики или химии, изучается в условиях постоянных и заданных температуры и давления. Поэтому формулы (78) и (81) являются весьма удобной формой условий равновесия и исходным пунктом рассмотрения различных физических и химических систем. Соответствующий пример будет рассмотрен в следующем пункте.