

таким образом,

$$S = k \ln \Omega(E) \delta E < k \ln \Omega_0(E) < k \ln \Omega(E) E.$$

Используя опять (1.24) и (1.25) и учитывая, что $E = O(N)$, получаем

$$k \{ \ln \Omega(E) E - \ln \Omega_0(E) \} = k \ln E \cdot \varphi' = O(\ln N) = o(N) \quad [\text{или } o(V)]$$

и

$$k \{ \ln \Omega(E) E - \ln \Omega(E) \delta E \} = k \ln \frac{E}{\delta E} = o(N)^1 \quad [\text{или } o(V)].$$

Итак, мы видим, что соотношение (1.27) справедливо.

§ 7. Контакт между двумя системами

Возможны различные типы взаимодействий между двумя системами, находящимися в контакте. В феноменологической термодинамике эти взаимодействия идеализируются и рассматриваются как термодинамические контакты, т. е. как механический, тепловой или материальный контакт. Соответственно в статистической механике рассматривают перечисленные ниже типы контактов.

1. Механический контакт с источником работы. Если внешняя среда, окружающая систему, представляет собой просто источник, который оказывает силовое воздействие на рассматриваемую систему, то такое механическое (или электромагнитное) воздействие может быть представлено гамильтонианом $\mathcal{H}(q, p, x)$, в котором x — координата (например, положение поршня в сосуде с газом), описывающая взаимодействие между системой и внешней средой; эта координата рассматривается как переменная системы. Тогда величина

$$X = \frac{\partial \mathcal{H}(q, p, x)}{\partial x} \quad (1.30)$$

представляет силу, с которой система действует на внешнюю среду.

2. Тепловой контакт между двумя системами. Если две системы с гамильтонианами \mathcal{H}_I и \mathcal{H}_{II} находятся в контакте, причем гамильтониан взаимодействия равен \mathcal{H}' , то полный гамильтониан составной системы I+II записывается в виде

$$\mathcal{H}_{I+II} = \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}'. \quad (1.31)$$

¹⁾ Если предположить, что $\ln(E/\delta E) = O(N) = \alpha N$, то $\delta E = E \exp(-\alpha N)$. Тогда, согласно соотношению неопределенности (1.16), время наблюдения $t \sim h/\delta E = (h/E) \exp \alpha N$. Если $\alpha = O(1)$, то время t астрономически велико для макроскопической системы. Следовательно, для промежутка времени t , имеющего обычную величину, δE не может быть достаточно мало, и поэтому необходимо, чтобы выполнялось условие $\ln(E/\delta E) = o(N)$ [а именно $\alpha = o(1)$].

Говорят, что две системы находятся в тепловом контакте, если взаимодействие \mathcal{H}' удовлетворяет следующим двум условиям.

а) Значение \mathcal{H}' так мало (взаимодействие столь слабо), что каждое микроскопическое состояние составной системы I+II, скажем l , определяется заданием микроскопических состояний l' и l'' подсистем I и II, и энергия E_l с хорошей степенью точности является суммой энергий подсистем, а именно

$$l = (l', l''), \quad E_l = E_{l'}^I + E_{l''}^{II}. \quad (1.32)$$

б) Вместе с тем существование взаимодействия \mathcal{H}' позволяет системам I и II достаточно быстро обмениваться энергией. В результате этого можно с уверенностью ожидать, что спустя достаточно большой промежуток времени составная система I+II достигнет некоторого конечного состояния вне зависимости от начального состояния. В этом конечном состоянии каждое микроскопическое состояние (l', l'') составной системы реализуется с равной вероятностью в соответствии с принципом равной вероятности. Это конечное состояние называется статистическим равновесием двух систем и соответствует тепловому равновесию в термодинамике. Рассматриваемые две системы могут быть пространственно разделены или представлять собой различные совокупности динамических степеней свободы.

3. *Материальный контакт*. Если взаимодействие \mathcal{H}' между двумя системами допускает обмен частицами вещества и в то же время микроскопические состояния составной системы с достаточной степенью точности могут быть представлены в виде

$$(N, l) = (N'l', N''l''), \quad E_l(N) = E_{l'}^I(N') + E_{l''}^{II}(N''), \quad (1.33)^1$$

т. е. взаимодействие достаточно слабое, то такое взаимодействие называется материальным контактом.

отступление 1

Демон Максвелла. В изолированной системе энтропия никогда самопроизвольно не убывает. Кто когда-либо видел, чтобы вода в котелке закипела бы сама собой, забрав тепло от куска льда, на который был поставлен котелок? Кто когда-либо видел, чтобы в двух сосудах с газом, находящихся при одинаковых температуре и давлении, самопроизвольно возникла бы разность температур, т. е. один газ нагрелся, а другой — охладился, когда газы привели в контакт, открыв отверстие в стенке, разделяющей оба сосуда? Конечно, этого никто никогда не наблюдал. Однако нельзя ли найти такое необычайно умное существо, которое стояло бы у отверстия, наблюдая пролетающие молекулы, и открывало бы его только тогда, когда

¹⁾ (N', N'') — распределение N частиц по подсистемам I и II; $E_{l'}^I(N')$ и $E_{l''}^{II}(N'')$ обозначают энергии квантовых состояний подсистем, содержащих соответственно N' и N'' частиц.

горячие молекулы, т. е. молекулы с кинетической энергией больше средней, приближаются к отверстию с одной стороны или холодные молекулы — с другой стороны? Максвелл представил себе такого умного демона.

Второй закон термодинамики отрицает возможность существования демона Максвеля. Возможно, вам удастся найти демона, который начнет необычайно тонкую работу по разделению молекул, проходящих через отверстие. Но он никогда не сможет продолжать свою работу бесконечно долго. Вскоре он ослепнет, заболеет и прекратит свою деятельность. Тогда вся система, молекулы газа и сам демон слова придут в состояние теплового равновесия, исчезнет разность температур, однажды созданная демоном, а у демона начнется лихорадка с температурой, равной температуре газа. Казалось бы, что живой организм похож на демона Максвеля, но это не так. Живой организм является открытой системой, которая обменивается с внешней средой материей, энергией и энтропией. Но сама жизнь не может нарушить термодинамические законы.

4. Контакт, выравнивающий давление (изобарический контакт). Если две системы разделены подвижной перегородкой, то возможно изменение объема одной из систем за счет другой. Если перегородка допускает только изменение объемов, но не обмен энергией или частицами, то мы имеем пример чисто механического контакта. Этот контакт можно также рассматривать как взаимодействие между двумя подсистемами, для которого приближенно имеем

$$(V, l) = (V' l', V'' l''), \quad E_l(V) = E_{l'}^I(V') + E_{l''}^{II}(V''). \quad (1.34)$$

§ 8. Квазистатический адиабатический процесс

*Квазистатическим адиабатическим процессом в статистической механике*¹⁾ называют такой процесс, при котором параметр x , определяющий чисто механическое взаимодействие системы с внешним источником работы, меняется очень медленно, а именно

$$\delta\mathcal{E}(q, p, x) \rightarrow \delta\mathcal{E}(q, p, x + \Delta x) \quad \left(\frac{dx}{dt} \rightarrow 0 \right). \quad (1.35)$$

Адиабатическая теорема в динамике. Динамические величины, которые остаются инвариантными в (квазистатическом) адиабатическом процессе, называются *адиабатическими инвариантами*. Можно показать, в частности, что число состояний $\Omega_0(E)$ является адиабатическим инвариантом, а именно

$$\Omega_0(E, x) = \Omega_0(E + dE, x + dx) \quad \left(\frac{dx}{dt} \rightarrow 0 \right); \quad (1.36)$$

здесь dE — увеличение энергии системы в процессе, в котором происходит адиабатическое возрастание параметра x на dx . В этом

¹⁾ В механике такой процесс часто называют просто адиабатическим.