

случае выполняется равенство

$$dE = (X)_{\text{врем}} dx = \bar{X} dx, \quad (1.37)$$

где \bar{X} обозначает фазовое среднее от X , или среднее от X по микроканоническому ансамблю.

Адиабатическая теорема в статистической механике. Хотя вопрос о том, действительно ли адиабатическая теорема чистой динамики сохраняет свое значение для систем с чрезвычайно большим числом степеней свободы, которые рассматриваются в статистической механике, является довольно спорным, мы будем предполагать здесь, что соотношения (1.36) и (1.37) справедливы, не вдаваясь в детальное обсуждение (см. задачу 34). Таким образом, из (1.36) и (1.37) получаем для квазистатического адиабатического процесса

$$\frac{dS}{dx} = 0 \quad \left(\frac{dx}{dt} \rightarrow 0 \right). \quad (1.38)$$

Другими словами, для адиабатического обратимого процесса

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial x} dx = 0, \quad dE = \bar{X} dx. \quad (1.39)$$

Из этого уравнения вытекают формулы для статистической механической силы, или среднего значения от X :

$$\bar{X} = \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_S, \quad (1.40)$$

$$\bar{X} = - \frac{(\partial S / \partial x)_E}{(\partial S / \partial E)_x} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_E. \quad (1.41)$$

Здесь T — статистическая температура (1.28). Имеем также

$$dS = \frac{1}{T} (dE - \bar{X} dx). \quad (1.42)$$

§ 9. Равновесие между двумя системами, находящимися в контакте

Распределение энергии между двумя системами, находящимися в тепловом контакте. Применяя принцип равной вероятности (см. § 3) к составной системе I+II, для которой выполняются соотношения (1.32), можно определить вероятность того, что подсистемы I и II обладают соответственно энергиями E_1 и E_{II} ($E_1 + E_{II} = E$). Обозначим плотность состояний систем I и II соответственно через Ω_1 и Ω_{II} и системы I+II — через Ω . Тогда

получим

$$\Omega(E) \delta E = \iint_{E < E_1 + E_{II} < E + \delta E} \Omega_I(E_1) \Omega_{II}(E_{II}) dE_1 dE_{II} = \\ = \delta E \int \Omega_I(E_1) \Omega_{II}(E - E_1) dE_1. \quad (1.43)$$

Следовательно, вероятность того, что система I имеет энергию в интервале от E_1 до $E_1 + dE_1$, равна

$$f(E_1) dE_1 = \frac{\Omega_I(E_1) \Omega_{II}(E - E_1) dE_1 \delta E}{\Omega(E) \delta E} \quad \left(\int f(E_1) dE_1 = 1 \right). \quad (1.44)$$

Наиболее вероятное распределение энергии. Формула (1.44) определяет вероятность распределения энергии, когда система I+II находится в статистическом равновесии (тепловом равновесии). Функция $\Omega_I(E_1)$ очень быстро возрастает с ростом E_1 [см. (1.26)], а $\Omega_{II}(E - E_1)$ очень быстро убывает с ростом E_1 , так что вероятность имеет очень резкий максимум при определенном распределении ($E_1^*, E_{II}^* = E - E_1^*$), как показано на фиг. 2. Такое распределение почти с достоверностью должно наблюдаться в равновесном состоянии системы I+II. Оно определяется условием

$$\Omega_I(E_1) \Omega_{II}(E - E_1) dE_1 \delta E = \max, \quad (1.45)$$

которое, согласно (1.27), эквивалентно условию

$$S_I(E_1) + S_{II}(E - E_1) = \max, \quad (1.46a)$$

или условию

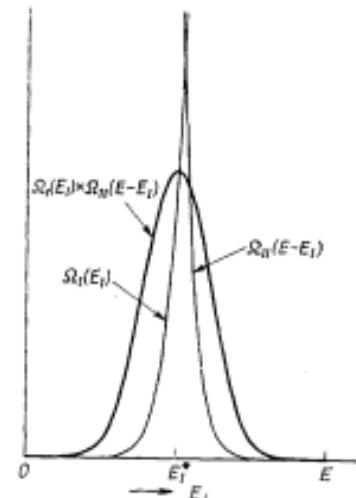
$$\frac{\partial S_I}{\partial E_1} = \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}}, \quad E_1^* + E_{II}^* = E. \quad (1.46b)$$

Это условие можно записать также в виде

$$T_I(E_1^*) = T_{II}(E_{II}^*), \quad E_1^* + E_{II}^* = E \quad (1.47)$$

[см. (1.28)].

Равновесие двух систем, находящихся в материальном контакте. Когда благодаря контакту возможен обмен частицами между системами I и II, вероятность распределения (N_1, N_{II}) частиц определенного сорта (полное число которых равно N)



Фиг. 2

выводится тем же самым способом, что и (1.44), и определяется выражением

$$f(E_1, N_1) dE_1 = \frac{\Omega_1(E_1, N_1) \Omega_{II}(E - E_1, N - N_1) dE_1 \delta E}{\Omega(E, N) \delta E}. \quad (1.48)$$

Это выражение представляет вероятность того, что подсистема I имеет энергию E_1 и число частиц N_1 ; здесь

$$\Omega(E, N) \delta E = \delta E \sum_{N_1=0}^N \int \Omega_1(E_1, N_1) \Omega_{II}(E - E_1, N - N_1) dE_1 \quad (1.49)$$

— термодинамический вес для составной системы I + II. Величины $\Omega_1(E_1, N_1) dE_1$ и $\Omega_{II}(E_{II}, N_{II}) dE_{II}$ относятся соответственно к системе I с энергией E_1 и числом частиц N_1 и системе II с энергией E_{II} и числом частиц N_{II} ; энергия систем лежит соответственно в интервалах dE_1 и dE_{II} . Наиболее вероятное распределение находится тем же способом, что и (1.45)–(1.47) из условий

$$S_I(E_1, N_1) + S_{II}(E_{II}, N_{II}) = \max, \quad (1.50)$$

$$E_1 + E_{II} = E, \quad N_1 + N_{II} = N$$

или из условия равенства температур подсистем (1.47) и равенства

$$\frac{\mu_I}{T_I}(E_1^*, N_1^*) = \frac{\mu_{II}}{T_{II}}(E_{II}^*, N_{II}^*), \quad N_1^* + N_{II}^* = N. \quad (1.51)$$

Здесь введен химический потенциал μ , определяемый соотношением

$$\frac{\partial}{\partial N} S(E, N) = -\frac{\mu}{T}. \quad (1.52)$$

Равновесие двух систем в изобарическом контакте. Если две системы разделены подвижной перегородкой, так что возможно взаимное изменение объемов (см. § 7, п. 4), условие, определяющее наиболее вероятное распределение объемов, имеет вид

$$\frac{p_I}{T_I}(E_1^*, N_1^*, V_1^*) = \frac{p_{II}}{T_{II}}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*), \quad V_1^* + V_{II}^* = V, \quad (1.53)$$

где p определяется соотношением

$$\frac{\partial}{\partial V} S(E, N, V) = \frac{p}{T}. \quad (1.54)$$

Это условие выводится так же, как и предыдущие. [Если возможен тепловой обмен, то выполняется и условие (1.47).]

Аддитивность энтропии для систем, находящихся в равновесии. Если подсистемы I и II являются нормальными в статистико-термодинамическом смысле, то имеет место аддитивность

энтропии для составной системы I+II, т. е.

$$S_{I+II}(E, N, V) = S_I(E_I^*, N_I^*, V_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*), \quad (1.55)$$

где E_I^* и т. д.—наиболее вероятные значения соответствующих величин (те величины, изменение которых при данном типе контакта невозможно, остаются фиксированными). Соотношение (1.55) показывает, что энтропия составной системы равна сумме энтропий подсистем (см. пример 5).

Возрастание энтропии при переходе в новое равновесное состояние. Пусть имеются две отдельные системы I и II с заданным распределением величин (E_I^*, N_I^*, V_I^* ; $E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*$), которое отличается от распределения ($E_I^*, N_I^*, V_I^*; E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*$). Затем между системами устанавливается контакт, в результате чего они оказываются в новом равновесном состоянии. Энтропия всей системы в этом состоянии имеет следующую величину:

$$\begin{aligned} S_{I+II}(E, N, V) &= S_I(E_I^*, N_I^*, V_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*) \geq \\ &\geq S_I(E_I^*, N_I^*, V_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*) = S_{\text{нач.}} \end{aligned} \quad (1.56)$$

Если системы I и II снова изолировать, то у них почти с достоверностью сохранится распределение ($E_I^*, N_I^*, V_I^*; E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*$). Таким образом, получаем

$$S_{\text{нов.}} = S_I(E_I^*, N_I^*, V_I^*) + S_{II}(E_{II}^*, N_{II}^*, V_{II}^*) \geq S_{\text{нач.}} \quad (1.56')$$

Другими словами, энтропия возрастает в результате установления контакта между системами I и II; она остается постоянной только в том случае, если системы I и II первоначально находились в равновесии друг с другом (а именно если начальное распределение соответствовало наиболее вероятному распределению после установления контакта). Когда две системы изолируются после установления контакта, энтропия их почти с достоверностью оказывается больше того значения, которое она имела до контакта, и системы почти с достоверностью находятся в равновесном состоянии.

§ 10. Основные законы термодинамики

Первый закон термодинамики является, так сказать, самоочевидным следствием динамических законов, из которых вытекает закон сохранения энергии. Внутренняя энергия U системы без учета механической энергии является не чем иным, как энергией E системы и поэтому есть функция состояния.

Энтропия. Согласно определениям (1.27), (1.28), (1.52) и (1.54), энтропия S удовлетворяет соотношению

$$dS = \frac{1}{T} (dE + p dV - \bar{X} dx - \mu dN), \quad (1.57)$$