Выражение для средней энергии $\bar{\varepsilon}$ можно переписать в более компактном виде. Именно, из очевидного тождества

$$\frac{\partial}{\partial\left(-\frac{1}{\theta}\right)}\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}\Omega(\varepsilon_i)=\frac{\partial Z}{\partial\left(-\frac{1}{\theta}\right)}=\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}}\varepsilon_i\Omega(\varepsilon_i)$$

следует, что $\bar{\varepsilon}$ можно написать в виде

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\partial}{\partial\left(-\frac{1}{\theta}\right)}\ln Z=\theta^2\frac{\partial\ln Z}{\partial\theta}. \qquad (21,2)$$

Из формулы (21,2) следует, что для нахождения средней энергии системы достаточно знать ее функцию состояний Z. В силу сделанного нами предположения о тождестве средней и термодинамической энергии системы мы будем всегда писать

$$E=\frac{\partial}{\partial\left(-\frac{1}{\theta}\right)}\ln Z=\theta^2\frac{\partial\ln Z}{\partial\theta}. \qquad (21,3)$$

Из приведенных формул следует, что состояние макроскопической системы, и в частности ее внутренняя энергия, зависит от температуры термостата θ. В состоянии статистического равновесия температура системы равна температуре ее окружения (термостата), так что можно говорить о зависимости энергии тела от его собственной температуры.

Внутренняя энергия макроскопической системы обладает важным свойством аддитивности: энергия сложной системы равна сумме энергий ее макроскопических частей. Это утверждение имеет, разумеется, приближенный характер. Оно предполагает, что энергией взаимодействия между частями можно пренебречь. В случае макроскопических частей ею обычно можно пренебречь, поскольку она имеет характер поверхностной энергии (см., впрочем, § 65).

§ 22. Работа и давление

Помимо температуры, состояние тела, находящегося в статистическом равновесии, зависит от внешних условий. Внешние условия, в которых находится тело, определяются значением внешних полей, действующих на тело.

Согласно сказанному в начале § 8, объем тела также определяется силовыми полями, действующими на поверхность тела; стенки сосуда представляют поле сил, изображенное на рис. 34.

Внешние условия можно характеризовать заданием некоторых величин, носящих название внешних параметров. Внешние параметры системы определяются действующими на тело полями или положением окружающих тел.

Представим себе, например, что наша система является газом, находящимся в сосуде с подвижной крышкой (поршнем). Тогда состояние системы будет зависеть от положения поршня. Это положение является внешним параметром, поскольку значение координаты поршня не зависит от природы и свойств системы в сосуде. В качестве другого примера можно указать систему, находящуюся во внешнем поле сил. Если произвольная система находится во внешнем поле сил, то ее частицы обладают некоторой потенциальной энергией. Поэтому уровни энергии будут зависеть от свойств поля. В частности, в однородном поле эта зависимость определяется только положением системы в поле. В этом случае внешним параметром будет служить положение системы.

Таким образом, уровни энергии системы, вообще говоря, зависят не только от свойств самой системы, но также и от значений внешних параметров, совокупность которых мы обозначим через λ. Для того чтобы это подчеркнуть, мы будем иногда писать $\varepsilon_i(\lambda)$. Не нужно, однако, забывать, что значения ε_i зависят не только от λ, но и от свойств самой системы.

Рассмотрим изменение $\delta\varepsilon_i$ энергии системы при бесконечно малом изменении $\delta\lambda$ ее внешнего параметра λ. При этом мы сначала ограничимся таким изменением внешних параметров, при котором распределение вероятностей различных состояний остается неизменным. Это означает, что при изменении внешних параметров не происходит перехода системы из одних состояний в другие (см. ниже).

Тогда имеем

$$\delta\varepsilon_i = \left(\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial\lambda}\right)_{w_i}\delta\lambda. \tag{22,1}$$

Величину $\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial\lambda}$ можно рассматривать как некоторую (взятую с обратным знаком) обобщенную силу, действующую на систему. Обозначим ее через $(-f_i)$. Тогда (22,1) запишется в виде

$$\delta\varepsilon_i = -f_i\,\delta\lambda. \tag{22,2}$$

Для нахождения изменения внутренней энергии мы должны найти среднее значение изменения каждого из уровней энергии системы. По обычным правилам усреднения имеем

$$\delta E = \overline{\delta\varepsilon} = \sum \delta\varepsilon_i w_i = -\sum f_i w_i\,\delta\lambda = -\Lambda\,\delta\lambda, \tag{22,3}$$

где через Λ обозначена средняя сила, действующая на всю подсистему при изменении параметра λ, $\Lambda = \left(\sum f_i w_i\right)_{w_i}$.

Величина $(-\Lambda\, d\lambda)$ представляет собой работу, производимую над системой при изменении параметра λ на величину $d\lambda$. Знак минус показывает, что работа производится внешними силами над системой.

Обозначим среднее значение работы, производимой над системой при изменении внешних параметров λ, через δW. Тогда имеем

$$(\delta E)_{w_i} = (\delta W)_{w_i}. \tag{22,4}$$

Рассмотрим, в частности, важный случай, когда обобщенной координатой служит линейный размер системы, определяемый координатой x. В этом случае вместо обобщенной силы удобно ввести давление p, которое мы определим как среднюю силу, действующую на один квадратный сантиметр нормально к поверхности тела (системы), т. е.

$$p = \frac{\Lambda}{S}.$$

Тогда имеем

$$(\delta E)_{w_i} = \delta W = -pS\,\delta x = -p\,\delta V, \tag{22,5}$$

где δV — изменение объема системы.

Такое определение давления является не новым, мы пользовались им в кинетической теории газов. В § 8 мы определили давление как среднюю силу, действующую на единицу поверхности стенки со стороны ударяющихся о нее газовых молекул. В системе, содержащей большое число частиц, истинная сила всегда имеет величину, очень близкую к своему среднему значению. Это и оправдывает введение давления, заменяющего с большой степенью точности фактическую силу, действующую на поверхность тела.

Очевидно, что $(\delta E)_{w_i}$ не представляет полного возможного изменения энергии системы и не является полным дифференциалом какого-либо выражения. Действительно, обобщенная сила $\Lambda = \sum f_i w_i$ при данной структуре системы представляет функцию внешнего параметра λ и температуры θ. Поэтому мы подробнее можем написать так:

$$(\delta E)_{w_i} = -\Lambda(\lambda, \theta)\,\delta\lambda. \tag{22,6}$$

Изменение энергии при изменении параметра λ в пределах от λ_1 до λ_2 или работа, произведенная при этом над системой, равна

$$W = -\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Lambda(\lambda, \theta)\,\delta\lambda.$$

Значение интеграла в последней формуле зависит, очевидно, от пути интегрирования, т. е. от характера перехода от λ_1 к λ_2.

В частности, в случае, когда $\lambda = V$,

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p(V,\ T)\,\delta V. \tag{22,7}$$

Поскольку давление зависит от объема и температуры, переход от объема V_1 к объему V_2 по различному пути интегрирования, т. е. при разном характере перехода от V_1 к V_2, приводит к различным значениям работы W.

§ 23. Изменение энергии системы в общем случае квазистатического процесса

Рассмотрим теперь изменение энергии подсистемы в более общем случае, когда она находится во взаимодействии с окружающими телами (средой), обмениваясь с ними энергией при непосредственном контакте.

Мы в дальнейшем ограничимся рассмотрением таких процессов, при которых состояние статистического равновесия в системе не нарушается. Такие процессы, при которых систему можно считать находящейся все время в состоянии статистического равновесия или, точнее, в ходе которых система проходит через последовательный ряд равновесных состояний, мы будем именовать квазистатическими или обратимыми процессами. Вопрос о том, в какой мере фактически состояние системы может изменяться без нарушения состояния равновесия, т. е. можно ли осуществлять квазистатические переходы в системе, мы обсудим ниже.

Поскольку система в течение всего времени процесса находится в состоянии равновесия, распределение вероятностей определяется равновесным распределением Гиббса.

Для полного изменения средней энергии можно написать

$$\delta E = \delta\left(\sum_i \varepsilon_i w_i\right) = \left(\sum_i w_i\,\delta\varepsilon_i\right)_{w_i} + \left(\sum_i \varepsilon_i\,\delta w_i\right)_{\lambda}, \tag{23,1}$$

где w_i — распределение Гиббса с температурой, равной температуре термостата. Последняя, однако, в ходе процесса не должна оставаться постоянной.

Первое слагаемое в формуле (23,1) по-прежнему выражает работу, совершаемую над системой.

Второе слагаемое представляет ту часть изменения энергии системы, находящейся во взаимодействии со средой, которая не связана с изменением внешних параметров. Иными словами, второе слагаемое в (23,1) равно изменению средней энергии