

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 $\lambda = V$,

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

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

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

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

системы, возникающему вследствие непосредственной передачи энергии от частиц среды к частицам системы, не сопровождающейся изменением внешних полей или взаимного расположения тел. Эту часть изменения энергии мы назовем количеством тепла, подводимого к системе, и обозначим его δQ . Тогда имеем

$$\delta E = \delta W + \delta Q. \quad (23,2)$$

Формула (23,2) представляет закон сохранения энергии для тепловых процессов (первое начало термодинамики). Именно в такой форме закон сохранения энергии при тепловых процессах был впервые установлен после опытов Джоуля.

Статистическая физика позволяет вскрыть молекулярный смысл величин, входящих в (23,2), а также, по крайней мере для простейших систем, дает возможность теоретического их вычисления.

Для выяснения молекулярного смысла количества тепла рассмотрим произвольную незамкнутую систему, с которой происходит квазистатический процесс. При квазистатическом процессе можно написать, пользуясь определением (23,2),

$$\delta Q = \left(\sum \varepsilon_i \delta w_i \right)_\lambda = \delta E - \sum w_i \delta \varepsilon_i = \delta E - \frac{\sum \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right\} \Omega(\varepsilon_i) \delta \varepsilon_i}{Z}.$$

Второй член можно преобразовать следующим образом. Имеем очевидное тождество ¹⁾:

$$\delta \left(\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \right) = -\frac{1}{\theta} \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \delta \varepsilon_i + \sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \frac{\delta \theta}{\theta^2},$$

из которого следует, что

$$\begin{aligned} \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \delta \varepsilon_i &= \\ &= -\theta \delta \left(\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \right) + \frac{\delta \theta}{\theta} \sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i), \end{aligned} \quad (23,3)$$

откуда, разделив (23,3) на Z , находим

$$\frac{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i) \delta \varepsilon_i}{Z} = -\frac{\theta \delta Z}{Z} + \frac{\delta \theta}{\theta} \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{\theta}} \Omega(\varepsilon_i)}{Z}. \quad (23,4)$$

¹⁾ При дифференцировании переменными величинами являются ε_i и θ . Число состояний, отвечающих данной энергии, остается, очевидно, постоянным, характерным для данной системы числом.

Первое слагаемое правой части (23,4) можно представить в виде

$$-\theta \frac{\delta Z}{Z} = -\theta \delta \ln Z.$$

Во втором слагаемом выражение $\frac{1}{Z} \sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{\theta}} \Omega(\epsilon_i)$ можно заменить на $\bar{\epsilon}$ или E . Тогда имеем

$$\delta Q = \delta E + \theta \delta \ln Z - E \frac{\delta \theta}{\theta} = \theta \delta \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right). \quad (23,5)$$

Мы приходим, таким образом, к следующему важному выводу.

Если с макроскопической системой происходит некоторый процесс, в ходе которого она все время остается в равновесии с термостатом, то изменение ее энергии может быть представлено в виде

$$\delta E = \delta W + \delta Q = -\Lambda d\lambda + \theta \delta \left(\frac{E}{\theta} + \ln Z \right). \quad (23,6)$$

Формула (23,6), имеющая основное значение для дальнейшего, представляет общее выражение для изменения энергии при квазистатическом процессе.

Как видно из формулы (23,6), изменение энергии распадается на две части — работу, производимую над системой (или самой системой), δW , и количество тепла δQ , получаемое (или отдаваемое) системой.

Выполнение работы связано с изменением значений допустимых уровней энергии, обусловленным, как это мы видели в предыдущем параграфе (формула (22,1)), изменением ее внешних параметров. Если, в частности, система состоит из отдельных независимых частиц и можно говорить об энергиях отдельных частиц, то выполнение работы связано с изменением энергий отдельных частиц.

Если внешние параметры не изменяются (работа внешних сил равна нулю), то энергетические уровни системы остаются неизменными. В этом случае энергия, подводимая в систему извне, идет на изменение распределения вероятностей. Состояния с большей энергией становятся более вероятными — система нагревается. Если, например, система представляет идеальный газ, то при подведении энергии число молекул, имеющих относительно большие энергии, увеличивается, а имеющих малые энергии — уменьшается. В случае, если система отдает, а не получает энергию, происходит обратное перераспределение вероятностей: более вероятными становятся состояния с меньшей энергией, система охлаждается.

Обсудим теперь вопрос о том, когда процесс может считаться квазистатическим.

Если внешние условия, в которых находится система, изменяются, например, изменяются ее объем, действующие на нее поля или она получает извне некоторое количество энергии путем непосредственного контакта, то состояние равновесия в системе нарушается. Если изолировать затем систему и представить ее самой себе, то с течением времени система неизбежно должна будет прийти в состояние статистического равновесия. Действительно, мы говорили, что состояние сложной системы не зависит от ее начального состояния. Поэтому если время наблюдения достаточно велико, то основную часть времени наблюдения система проводит в состоянии статистического равновесия независимо от того, в каком состоянии она находилась в начальный момент. По прошествии времени релаксации τ система, первоначально находившаяся в неравновесном, мало вероятном состоянии, переходит в наиболее вероятное, равновесное состояние. На вопрос о том, как именно произойдет этот переход и какое для него требуется время, в общем случае ответить невозможно. Процессы, протекающие при этом в системе, зависят от природы системы и от характера ее равновесного состояния.

Предположим теперь, что изменение внешних условий происходит достаточно медленно. Именно, будем считать, что заметное изменение внешних условий происходит за промежутки времени, очень большие по сравнению со временем релаксации. Тогда в каждый данный момент времени система будет успевать приходить в состояние равновесия, соответствующее данным внешним условиям.

Поясним это на простом примере. Рассмотрим процесс сжатия и расширения газа под поршнем. При движении поршня он производит работу над порциями газа, непосредственно к нему прилегающими. Соответствующие молекулы получают избыточную энергию по сравнению с остальной массой молекул газа, и газ становится неоднородным. Благодаря процессам соударения между молекулами, возникшая неоднородность будет стремиться исчезнуть, а подведенная энергия равномерно распределится между всеми молекулами газа. Для того чтобы этот процесс успел произойти, и газ, выведенный из равновесного состояния, успел в него вернуться, требуется некоторое время, являющееся характерным временем релаксации для данного процесса. Если поршень перемещается настолько медленно (например, очень слабыми и редкими толчками), что время, требующееся для продвижения поршня на заметное расстояние, очень велико по сравнению со временем релаксации, то все нарушения однородности газа будут успевать рассасываться.

Газ будет все время однородным по составу, т. е. будет находиться в состоянии равновесия.

Аналогично в случае нагревания в области, непосредственно примыкающей к источнику тепла (например, к одной из стенок сосуда), будет происходить изменение распределения молекул по скоростям и будет увеличиваться процент молекул с большими скоростями. Процессы столкновения будут приводить к выравниванию неоднородности газа за некоторое время релаксации. Если нагревание газа происходит настолько медленно, что заметное изменение температуры будет происходить за время, значительно большее времени релаксации, возникшие неоднородности будут успевать рассасываться и газ будет все время находиться в состоянии равновесия.

Таким образом, условием квазистатичности процесса является условие его медленности. Каждому времени релаксации отвечает своя быстрота изменения внешних условий, при которых процесс может считаться квазистатическим.

Само собой разумеется, что квазистатический процесс представляет некоторую идеализацию реальных процессов, идущих всегда с конечной скоростью.

Всякий квазистатический процесс является процессом обратимым. Это означает, что если в ходе процесса система прошла через данную последовательность равновесных состояний (прямой процесс), то ее можно также перевести в первоначальное состояние, проходя через ту же самую последовательность состояний (обратный процесс). Для этого следует лишь изменять в обратном порядке внешние условия, в которых находится система.

Это невозможно сделать для неквазистатических процессов. При неквазистатическом процессе состояние равновесия в системе нарушено. Состояние неравновесной системы не определяется заданием внешних параметров и температуры системы, но требует указания целого ряда других величин, например, распределения температуры или плотности внутри системы. Изменение внешних условий в обратной последовательности не будет еще означать, что система проходит через те же состояния в обратном порядке. Поэтому неквазистатические процессы являются необратимыми.

Само собой разумеется, что вполне обратимый процесс является некоторой идеализацией. Реальные процессы всегда происходят с конечной скоростью и сопровождаются нарушением равновесия в системе. Однако очень часто можно в достаточно хорошем приближении не учитывать малых нарушений равновесного состояния системы и считать процесс, фактически идущий с конечной скоростью, процессом обратимым.