М. А. Леонтович

Введение в термодинамику

Статистическая физика

М. А. Леонтович

Введение в термодинамику

Статистическая физика

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов физических специальностей высших учебных заведений

МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1983

22.317
Л 47
УДК 536

ЛЕОНТОВИЧ М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика: Учебное пособие/С предисл. и прим. Д. В. Сивухина.— М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983.— 416 с.

Предлагаемое издание содержит лекции академика М. А. Леонтовича, читавшиеся им в основном на физическом факультете МГУ и входившие ранее в отдельные книги: «Введение в термодинамику» (1951 г.) и «Статистическая физика» (1944 г.). Уже в термодинамике автор не довольствуется чисто феноменологическим изложением, а раскрывает истинный смысл понятий и законов термодинамики с более глубокой молекулярно-статистической точки зрения. В этом одно из отличий изложения Леонтовича от стандартных изложений феноменологической термодинамики.

Статистическая физика термодинамически равновесных состояний изложена на основе систематического использования метода Гиббса. Здесь трактовка и понимание наиболее трудных и принципиальных вопросов статистической физики также принадлежат самому Леонтовичу и в других книгах не встречаются.

Для студентов и аспирантов физических, физико-технических и инженерно-физических специальностей вузов, а также широкого круга научных работников, занятых в области теоретической физики.

Рис. 42. Табл. 5.

Михаил Александрович Леонтович

ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Редакторы *А. С. Кондратьев, Л. И. Гладнева, П. А. Михалина*
Техн. редактор *И. Ш. Аксельрод*
Корректор *Т. С. Вайсберг*

ИБ № 12182

Сдано в набор 24.11.82. Подписано к печати 04.05.83. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага кн.-журн. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Условн. печ. л. 26. Уч.-изд. л. 26,57. Тираж 15 000 экз. Заказ № 422. Цена 1 р. 10 к.

Издательство «Наука»
Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

4-я типография издательства «Наука»
630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25

Л $\frac{1704020000-083}{053(02)-83}$ 148-83

© Издательство «Наука». Главная редакция физико-математической литературы, 1983

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора 6
Предисловие автора к «Введению в термодинамику» 11
Предисловие автора к «Статистической физике» 13

ЧАСТЬ I. ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ

Введение 15

Глава 1. **Основные понятия и положения термодинамики** . . . 16

§ 1. Состояние физической системы и определяющие его величины (16). § 2. Работа, совершаемая системой (17). § 3. Адиабатическая изоляция и адиабатический процесс (20). § 4. Закон сохранения энергии для адиабатически изолированной системы (21). § 5. Закон сохранения энергии в применении к задачам термодинамики в общем случае (первое начало термодинамики). Количество тепла, полученное системой (23). § 6. Термодинамическое равновесие (27). § 7. Температура (29). § 8. Квазистатические (обратимые) процессы (34). § 9. Теплоемкость (35). § 10. Давление как внешний параметр. Энтальпия (38). § 11. Обратимое адиабатическое расширение или сжатие тела (39). § 12. Применение первого начала к стационарному течению газа или жидкости. Процесс Джоуля — Томсона (44). § 13. Второе начало термодинамики. Формулировка основного принципа (47).

Глава 2. **Термодинамика квазистатических (обратимых) процессов и состояний равновесия** 49

§ 14. Обратимые изотермические процессы. Свободная энергия системы (49). § 15. Математические теоремы об интегрирующем множителе линейных форм в полных дифференциалах (53). § 16. Основное уравнение термодинамики обратимых процессов (54). § 17. Энтропия. Равенство Клаузиуса. Следствия основного уравнения термодинамики обратимых процессов, относящиеся к равновесным состояниям (60). § 18. Общие формулы, относящиеся к свободной энергии (65). § 19. Абсолютная термодинамическая температурная шкала (68). § 20. Цикл Карно (70). § 21. Следствия второго начала, касающиеся обратимых процессов расширения и нагревания газа или жидкости (73). § 22. Связь эффекта Джоуля — Томсона с уравнением состояния. Применение этого эффекта для охлаждения газов (79). § 23. Магнитный метод охлаждения (81). § 24. Термодинамика гальванического элемента (84). § 25. Равновесное излучение. Законы Кирхгофа (87). § 26. Закон Стефана — Больцмана для равновесного излучения (93). § 27. Характеристические функции (95).

Глава 3. Неравновесные состояния. Условия равновесия и их применение 99

§ 28. Возрастание энтропии при необратимом адиабатическом переходе из одного равновесного состояния в другое (99). § 29. Определение энтропии неравновесных состояний (101). § 30. Определение свободной энергии для неравновесного состояния (105). § 31. Изменение энтропии при необратимых процессах (106). § 32. Изменение свободной энергии при необратимых процессах (108). § 33. Условия равновесия системы (109). § 34. Замечания, связанные с уточнением физического смысла законов термодинамики (111). § 35. Фаза. Условие устойчивости системы, состоящей из одной фазы (115). § 36. Фазовые превращения (117). § 37. Фазовые превращения первого рода. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса (120). § 38. Равновесие трех фаз (121). § 39. Поверхность термодинамического потенциала (121). § 40. Критическая точка (122). § 41. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение (129). § 42. Роль поверхностного натяжения при образовании новой фазы. Зародыши (131). § 43. Конденсация электрически заряженных капель (136). § 44. Фазовые переходы второго рода. Точка Кюри ферромагнетика (140). § 45. Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз переменного состава. Правило фаз (147). § 46. Свободная энергия смеси идеальных газов (150). § 47. Равновесие смеси идеальных газов в поле внешних сил (153). § 48. Химическое равновесие в смеси идеальных газов (154).

ЧАСТЬ II. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Введение 163

Глава 1. Некоторые теоремы механики. О смысле понятия вероятности 166

§ 1. Уравнения Гамильтона. Фазовое пространство (166). § 2. Теорема Лиувилля (170). § 3. Формальное и физическое понятие вероятности (175). § 4. Совокупности систем (179).

Глава 2. Основы классической статистической термодинамики 181

§ 5. Термодинамическое равновесие. Внешние и внутренние параметры (181). § 6. Термодинамическое равновесие с молекулярной точки зрения (183). § 7. Основное положение классической статистики. Микроканоническое распределение (184). § 8. Об обосновании классической статистики с точки зрения классической механики (187). § 9. О смысле применения понятия вероятности при обосновании статистики на основе классической механики (193). § 10. Система в термостате. Теорема Гиббса о каноническом распределении (195). § 11. Термодинамические функции и термодинамические равенства (200). § 12. Применение классической статистики к идеальному одноатомному газу (205). § 13. Распределение Максвелла — Больцмана для систем с аддитивной энергией (208). § 14. Давление как внешний параметр (212). § 15. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы (213). § 16. Средние значения произведений координат для системы, совершающей малые колебания (216). § 17. Применение классической статистики к вопросу о теплоемкости газов (217). § 18. Теплоемкость твердых тел (220). § 19. Применение классической статистики к излучению (223). § 20. Нормальные колебания непрерывных систем (225). § 21. Распределение энергии в спектре равновесного излучения. Формула Рэлея — Джинса (232). § 22. Свободная энергия разреженного газа при учете влияния взаимодействия частиц (233). § 23. Силы взаимодействия молекул. Уравнение состояния неидеального газа (236).

Глава 3. Теория флуктуаций 241

§ 24. Введение (241). § 25. Предел чувствительности измерительных приборов, вызываемый флуктуациями (241). § 26. Влияние флуктуаций на предел чувствительности гальванометра (243). § 27. Флуктуации объема, занятого газом или жидкостью. Предел чувствительности газового термометра (246). § 28. Флуктуации плотности и числа частиц в системах с независимыми частицами (газы, растворы) (248). § 29. Молекулярное рассеяние света (253). § 30. Принцип Больцмана (258). § 31. Вывод принципа Больцмана для системы в термостате (262). § 32. Флуктуации плотности и рассеяние света в жидкостях и реальных газах (271). § 33. Вычисление флуктуаций величин, рассматриваемых как функции положения в пространстве (274). § 34. Применение к теории рассеяния света (279).

Глава 4. Основы квантовой статистики и ее простейшие применения 282

§ 35. Общие положения квантовой статистики равновесных состояний (282). § 36. Термодинамические функции (285). § 37. Применение квантовой статистики к осциллятору. Формула Планка для его средней энергии (288). § 38. Теплоемкость двухатомных газов (293). § 39. Теория теплоемкости твердых тел (298). § 40. Колебания одномерной цепочки упругосвязанных частиц (301). § 41. Теория теплоемкости твердых тел (продолжение) (304). § 42. Кристаллы со сложной структурой элементарной ячейки (310). § 43. Равновесное излучение. Формула Планка (314).

Глава 5. Применение общих принципов квантовой теории многих частиц. Статистики Бозе — Эйнштейна и Ферми 316

§ 44. Трудности, приведшие к статистикам Бозе и Ферми (316). § 45. Принципы симметрии и антисимметрии (принцип Паули) и их формулировка в волновой механике для простейшего случая двух частиц (317). § 46. Принцип Паули и принцип симметрии в волновой механике системы, состоящей из многих одинаковых частиц (322). § 47. Возможные квантовые состояния частицы в сосуде (328). § 48. Применение статистики Бозе к фотонному газу (330). § 49. Статистика Ферми для случая «вырождения» газа (333). § 50. Парамагнетизм электронного газа и парамагнитные свойства щелочных металлов (336). § 51. Статистика Ферми. Общий случай (339). § 52. Идеальный газ, подчиняющийся статистике Бозе — Эйнштейна (352).

Глава 6. Броуновское движение. Некоторые общие вопросы статистической кинетики 356

§ 53. Броуновское движение (356). § 54. Общие методы статистической теории протекания процессов во времени. Цепи Маркова. Уравнение Эйнштейна — Фоккера (363). § 55. Некоторые применения уравнения Эйнштейна — Фоккера (370). § 56. Уравнение Эйнштейна — Фоккера для случая многих параметров и его приложения (372). § 57. Вращательное броуновское движение (375). § 58. Задачи о достижении границ. Применение к вычислению числа соударений броуновской частицы (379). § 59. Применение к теории коагуляции коллоидов (383). § 60. О средних по времени для случайных процессов, рассматриваемых как цепи Маркова (386).

Примечания редактора 390

Предметный указатель 414

ОТ РЕДАКТОРА

Предлагаемые вниманию читателя две книги академика М. А. Леонтовича (7.III.1903—30.III.1981) «Введение в термодинамику» и «Статистическая физика» написаны на основе лекций, которые он читал в течение многих лет для студентов физических специальностей Московского государственного университета и отчасти Московского инженерно-физического института. М. А. Леонтович был учеником и ближайшим сотрудником академика Л. И. Мандельштама (4.V.1879—27.XI.1944). От своего учителя он воспринял тот глубокий критический подход к анализу физических явлений, который так ярко проявился в творчестве Мандельштама. Лекции Леонтовича по статистической физике и термодинамике, а также по другим разделам теоретической физики (физическая оптика, электродинамика) отличались лаконичностью, оригинальностью и глубиной содержания. Именно эта особенность лекций, а не внешняя сторона изложения, привлекала к ним студентов (да и не только студентов).

Статистическую физику Леонтович читал многократно в тридцатых годах. В середине тридцатых годов вышло литографированное издание его лекций. В них впервые в нашей учебной литературе было дано ясное, оригинальное и глубокое изложение статистической механики Гиббса. В основном Леонтович следует методу Эйнштейна (не копируя его), развившему статистическую механику независимо от Гиббса. Так лучше выясняется физический смысл основного в статистической механике канонического распределения, как распределения, описывающего статистическое поведение системы в термостате.

К концу 1939 г. была подготовлена рукопись книги Леонтовича «Статистическая физика», содержавшая несколько расширенное изложение его лекций. Но по условиям военного времени книга вышла только в 1944 г. С тех пор книга не переиздавалась. На лекциях и книге Леонтовича «Статистическая физика» воспиталось много поколений советских физиков, ставших впоследствии крупными учеными.

Лекции по термодинамике М. А. Леонтович начал читать с осеннего семестра 1939—40 учебного года в Московском университете, а затем и в Московском инженерно-физическом институте. «Введение в термодинамику», как пишет сам автор, представляет

обработанный конспект этих лекций. В 1950 г. вышло первое, а 1951 г.— второе издание этой книги. Изложение термодинамики в основном примыкает к схеме, развитой Каратеодори, но сильно упрощено в математическом отношении и притом без ущерба для строгости. Кроме того принцип Каратеодори не рассматривается как самостоятельное положение, а выводится из невозможности вечного двигателя второго рода.

Но главной особенностью термодинамики Леонтовича, отличающей ее от всех остальных книг по термодинамике, является четкая постановка вопроса об энтропии и свободной энергии *неравновесных состояний*. Решение этого вопроса принадлежит самому Леонтовичу. Обычное определение энтропии и свободной энергии относится только к равновесным состояниям. Между тем этими понятиями, не задумываясь об их смысле, широко пользуются без всяких на то оснований и в случае неравновесных состояний. Только при четком определении этих понятий и исследовании их свойств термодинамические теоремы, определяющие, например, условия равновесия термодинамических систем, получают ясное содержание, исключающее всякие недоуменные вопросы. Это и сделал М. А. Леонтович. На основе тех же понятий для неравновесных состояний он в «Статистической физике» дал строгое доказательство и точную формулировку принципа Больцмана, установив при этом границы его применимости.

Много внимания в «Статистической физике» М. А. Леонтович уделил рэлеевскому молекулярному рассеянию света в окрестности критической точки. Основной подход к решению этого вопроса и аналогичных ему также разработан самим Леонтовичем.

Можно привести еще много вопросов, поставленных и оригинально решенных М. А. Леонтовичем. Но вряд ли в этом есть необходимость, так как внимательный читатель книги сам обнаружит, что в ней есть оригинального и не содержится в других книгах.

Заметим, что сам М. А. Леонтович всегда подчеркивал, что деление термодинамики на феноменологическую и статистическую части не может быть оправдано ни принципиальными соображениями, ни областями их приложений. Вот почему издательство выпускает обе части в одной книге. Сам автор лет 15 назад собирался сделать это. При этом он, конечно, многое бы добавил и кое-что изменил. К сожалению, это намерение осуществлено не было. Но и в существующем виде книги Леонтовича не потеряли своего значения, так как главное в них — это изложение физических основ феноменологической и статистической термодинамики. А эти основы со времени написания книг не претерпели существенных изменений.

При чтении термодинамической части книги необходимо иметь в виду, что уже в феноменологической термодинамике Леонтович всюду придерживается того понимания термодинамиче-

ских величин и соотношений, которое было установлено в статистической физике, а не довольствуется чисто феноменологическим описанием, в котором пренебрегают флуктуациями. В противном случае можно прийти к ошибочным заключениям. Например, процессы сухого трения, намагничивания ферромагнетиков (при наличии гистерезиса) или пластической деформации, которые, в случае достаточно медленного протекания их, кажутся «на глаз» равновесными, квазистатическими, на самом деле не являются таковыми при статистической интерпретации понятий равновесия и квазистатического процесса. Было бы ошибочно думать, что они якобы опровергают утверждение об обратимости квазистатических процессов. Поэтому следует обратить особое внимание на определение подобных понятий в книге Леонтовича.

По сравнению с оригиналом в настоящее издание внесены некоторые изменения.

1. Исправлены замеченные опечатки предыдущих изданий. Отдельные ошибочные или устаревшие места (относящиеся, главным образом, к решению задач) заменены новыми. При этом текст, написанный редактором, заключен в квадратные скобки.

2. Редактор снабдил книгу примечаниями (отмеченными квадратными скобками), разъясняющими отдельные места, недостаточно ясно или неполно изложенные в книге. При этом он стремился не выходить за пределы тех вопросов, которые затронуты самим автором.

3. Внесены отдельные чисто стилистические исправления. При этом особое внимание обращалось на то, чтобы эти стилистические исправления не искажали мысли автора.

4. Для удобства читателя в библиографию добавлены некоторые книги, так как многие книги, на которые ссылался сам М. А. Леонтович, в настоящее время являются библиографической редкостью. По той же причине ссылки даны на более поздние издания, чем те, которыми пользовался М. А. Леонтович.

5. В некоторых местах (отчасти по техническим соображениям) заменены обозначения. Терминология и обозначения единиц приведены в соответствие с ныне действующими стандартами.

Д. В. Сивухин



МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛЕОНТОВИЧ
(1903—1981)

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К «ВВЕДЕНИЮ В ТЕРМОДИНАМИКУ»

В этой книге дано сжатое изложение курса термодинамики, читавшегося автором в течение ряда лет студентам физической специальности. Излагаются основные положения термодинамики и их применение в разных областях физики. Статистическая термодинамика не входит в этот курс, она должна следовать за ним. Таким образом, этот курс должен не только научить применениям термодинамики, но и подготовить к изучению статистической физики.

Традиционное раздельное изложение феноменологической и статистической термодинамики в настоящее время не может быть оправдано ни общими принципиальными соображениями, ни областями их применений. Однако при преподавании провести единое изложение термодинамики без разделения на феноменологическую и статистическую части очень трудно. Кроме того, практически дело усложняется еще соображениями, связанными с трудностями составления соответствующего учебного плана и т. п. Поэтому и автору пришлось ограничиться в этом курсе изложением феноменологической термодинамики. Однако автор стремился дать такое изложение, которое наиболее естественным путем подводило бы к изучению статистики. В особо важных случаях автор указывал хотя бы в общих чертах на тот смысл, который термодинамические понятия и положения приобретают в статистике.

В построении курса отразились вышеотмеченные задачи, которые ставил перед собой автор. Главное внимание было обращено на те положения термодинамики, которые касаются свойств термодинамического равновесия. При этом, на мой взгляд, уже в феноменологической термодинамике естественно было ввести то разделение параметров, определяющих состояние системы, на внешние и внутренние, которое обычно делается в статистике. При выводе основного уравнения термодинамики обратимых процессов я остановился в конце концов на выводе, при котором, с одной стороны, выпячивается наиболее важное — существование интегрирующего множителя для элементарного количества тепла, полученного системой, и, с другой стороны, обходится применение теоремы Каратеодори о пфаффовых формах с n пе-

ременными (доказательство которой требует слишком большой математической подготовки). При изложении термодинамических положений для необратимых процессов подробно разбирается обобщение термодинамических функций на неравновесные состояния.

Основная задача курса — научить применению термодинамических методов к конкретным физическим задачам. Применения выбраны по возможности из различных отделов физики. Объем курса не позволил дать подробное изложение физико-химических применений термодинамики. Целый ряд приложений дан в виде задач.

Предполагается, что читатель знаком с изложением термодинамики в общем курсе физики (например, в объеме отдела термодинамики, написанного Г. С. Гореликом в первом томе «Курса физики» под ред. Н. Д. Папалекси, Гостехиздат, 1948). Математическая подготовка предполагается в объеме обычного курса анализа, некоторые выходящие из этих рамок теоремы, касающиеся уравнений в полных дифференциалах, сформулированы в книге с указанием учебников, где они доказываются.

В подборе и обработке задач принимал деятельное участие ассистент В. И. Коган, которого я благодарю за это.

* * *

Во втором издании исправлено большое количество замеченных мною и любезно указанных мне рядом товарищей ошибок, опечаток и редакционных дефектов как в тексте, так и в задачах. Внесено небольшое число добавлений. Тем не менее, книга как по объему затронутых вопросов, так и по характеру изложения сохраняет след своего происхождения — имеет характер обработанного конспекта лекций.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К «СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ»

В этой книге излагаются основные принципы статистической физики и некоторые их приложения к конкретным физическим вопросам. В основном в книге изложена статистическая термодинамика — классическая и квантовая. В последней главе затронуты некоторые вопросы кинетики.

Основное содержание книги (нормальный шрифт) представляет собой главное содержание курса, читавшегося автором несколько лет в Московском университете. Порядок изложения, выбранный в книге, представляется автору наиболее логичным. Сначала излагается ход мысли, приводящий к основному методу статистической термодинамики — каноническому распределению, с помощью которого сейчас решаются все конкретные задачи. Затем с его помощью излагаются все вопросы как классической, так и квантовой статистики. Предполагается, что читатель знаком с основными представлениями и результатами кинетической теории газов в элементарном виде. Разумеется, читатель должен, кроме того, быть знаком с основами механики и термодинамики. Для понимания квантовой статистики необходимо знание основ квантовой механики. Вопросы, требующие более глубокого знакомства с математическим аппаратом квантовой механики, отнесены к мелкому шрифту.

Мелким шрифтом напечатаны либо более трудные выводы, уточняющие и развивающие содержание основного текста, либо некоторые специальные вопросы, выбор которых в значительной степени диктовался субъективными интересами автора.

Что касается характера изложения книги, то автор стремился возможно яснее дать при выводах логический ход физических рассуждений. В тех случаях, когда он не мог или не хотел предложить удовлетворяющего его вывода, он предпочитал явно указывать на отсутствие такового или ограничиваться соответствующими ссылками, не прибегая к доказательствам, недостаточно строгим. Кроме того, автор стремился по возможности пользоваться более прямыми выводами, считая, что им следует отдать предпочтение, даже если они ведут к цели путем применения бо-

лее сложного математического аппарата (это относится, например, к изложению статистики Ферми).

В отношении доказательств строгость книги с точки зрения математики, конечно, оставляет желать очень многого. Автор рассчитывает, что читатель, развитой в математическом отношении, который понимает и чувствует это, сумеет там, где это возможно, провести и более строго соответствующие математические доказательства *).

*) В отношении этой стороны вопроса читателя можно отослать к книге: *Хинчин А. Я.* Математические основания статистической механики.— М.: Гостехиздат, 1943. [См. также: *Хинчин А. Я.* Математические основания квантовой статистики.— М.; Л.: Гостехиздат, 1951; *Хинчин А. Я.* Об аналитическом аппарате физической статистики: Труды математического института им. В. А. Стеклова.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950.]

Часть I

ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика представляет собой часть теоретической физики, основное содержание которой составляет рассмотрение общих свойств физических систем при равновесии, а также общих закономерностей, имеющих место при установлении равновесия.

Термодинамику можно разделить на термодинамику *феноменологическую* и термодинамику *статистическую*. К феноменологической термодинамике, которая только и излагается здесь, относят те положения термодинамики, для формулировки и применения которых не требуется явного рассмотрения внутреннего молекулярного строения и механизма молекулярных процессов в рассматриваемых телах. Эта часть термодинамики исходит из ряда установленных на опыте положений и пользуется известными данными о свойствах тел. Статистическая термодинамика явно и с самого начала использует определенные представления о молекулярном (атомном) строении тела. Для нее характерно применение статистических методов и математического аппарата теории вероятности. Нужно иметь в виду, что при современном состоянии науки такое деление термодинамики на феноменологическую и статистическую, конечно, условно и диктуется скорее педагогическими, а не логическими соображениями.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Состояние физической системы и определяющие его величины

Рассматривая вопросы, связанные с процессами в физических системах (физических телах), в частности разбирая вопросы, относящиеся к равновесию в системах, мы должны каждый раз точно установить, какую конкретную систему мы рассматриваем, т. е. определенным образом выделить ее среди окружающих тел. Нужно охарактеризовать состояние самой системы и те внешние условия, в которых она находится.

Поясним сказанное простейшим примером.

Пусть в сосуде заключен газ. Наша система — газ, состоящий из молекул. Он взаимодействует со стенками сосуда, в котором находится.

В данном случае мы можем охарактеризовать внешние тела, с которыми взаимодействуют молекулы газа, положением стенок сосуда. Объем сосуда будет зависеть от положения его стенок. Величины, описывающие *положение внешних тел*, с которыми взаимодействует наша система, мы будем называть *внешними параметрами* системы.

Состояние самого газа определяется в конечном счете положением и скоростями всех молекул газа; все величины, от них зависящие, определяют *внутреннее состояние системы*. Мы будем называть их *внутренними параметрами* системы. Так, например, давление газа на некоторый участок стенки сосуда есть функция координат и скоростей молекул газа, а также положения стенки (стенка — внешнее тело), ибо от этого положения зависят силы взаимодействия молекул газа и стенки. Давление поэтому мы считаем внутренним параметром.

Точно так же для любой системы мы вводим следующие определения:

внешними параметрами системы мы называем величины или их функции, определяющие положение внешних тел, т. е. функции обобщенных координат внешних тел, с которыми взаимодействует наша система (но не зависящие от положения и скоростей молекул нашей системы);

внутренними параметрами системы мы называем любые функции координат и скоростей молекул, входящих в нашу систему, и координат внешних тел *).

Для характеристики условий, при которых находится наша система, необходимо задать еще *температуру* системы. Более подробный разбор этого основного понятия мы дадим ниже, в § 7.

Поясним эти определения еще на примерах.

Газ в поле тяжести. Состояние газа зависит не только от положения стенок сосуда и их температуры, но и от силы тяжести, которая является внешним параметром, ибо она зависит от положения внешних тел — источников тяготения.

Газ в электрическом поле. Напряженность поля — внешний параметр: она определяется (в электростатике) положением зарядов, вызывающих поле и не входящих в нашу систему; электрическое же состояние газа — его поляризация — есть внутренний параметр, она определяется положением зарядов в молекулах газа.

§ 2. Работа, совершаемая системой

Понятие *работы*, совершаемой системой при изменении ее состояния, играет важную роль в выводах термодинамики.

Говоря о работе, совершаемой системой над внешними телами, мы имеем в виду работу сил, с которыми выделенная нами система действует на внешние тела. Эту работу система совершает при определенном перемещении внешних тел. Ясно поэтому, что система производит отличную от нуля работу только в тех случаях, когда перемещаются внешние тела, другими словами, когда изменяются внешние параметры, определяющие состояние системы.

Заметим, что мы будем всюду говорить о работе, совершаемой системой. Работа, совершаемая над системой, будет иметь ту же абсолютную величину, но обратный знак. [Из равенства «действия и противодействия» это еще не следует, так как работа по определению есть «произведение силы на перемещение в направлении силы». Необходимо, чтобы были равны также и перемещения на границе системы с перемещениями внешних тел, что всюду и предполагается в дальнейшем.]

---

*) При этом определении мы ограничиваемся простейшими случаями, когда излучение (электромагнитное поле), присутствующее в системе, не играет роли. В более общем случае величины, определяющие поле внутри системы, также должны быть причислены к внутренним параметрам (ср. §§ 25, 26). [Кроме того, здесь и во многих местах дальше «молекула» понимается в условном смысле: как любая микрочастица (атом, электрон и пр.), входящая в состав системы. Определения всех параметров здесь даны в терминах классических понятий. О состояниях квантовых систем коротко говорится в § 35 части II книги. Наконец, надо иметь в виду, что в термодинамике параметры всегда понимаются в макроскопическом смысле.]

Рассмотрим выражения для работы, совершаемой системой, в различных случаях.

Напишем, прежде всего, выражения для работы, совершаемой газом или жидкостью, находящимися в сосуде, который изменяет свою форму и свой объем. Газ в цилиндре с поршнем, очевидно,— частный случай рассматриваемого примера. Сила, действующая на элемент поверхности $d\sigma$ стенки сосуда, равна $p\,d\sigma$ (где p — давление газа или жидкости в точке, где находится $d\sigma$). Эта сила направлена по нормали к $d\sigma$ наружу. Работа при перемещении элемента поверхности $d\sigma$ на элемент расстояния dn в направлении внешней нормали равна $p\,dn\,d\sigma$, а работа, совершенная системой, равна

$$dW = \int p\,dn\,d\sigma, \tag{1.1}$$

где интегрирование распространено на всю поверхность сосуда, а перемещение dn есть функция точки на этой поверхности.

Если внутри нашей системы имеет место механическое равновесие (при отсутствии поля тяжести или других внешних полей), то давление во всех ее точках одинаково, так что p можно вынести из-под знака интеграла, и мы получим

$$dW = p\int dn\,d\sigma.$$

Но, как легко сообразить, $\int dn\,d\sigma$ равен изменению объема V системы при рассматриваемом процессе. Таким образом, в этом случае имеем

$$dW = p\,dV. \tag{1.2}$$

Нужно подчеркнуть, что работа отлична от нуля *только при перемещении внешних тел.* Поэтому при расширении газа в вакуум работа равна нулю. Это также сразу видно из выражения (1.1), так как при расширении в вакуум на границах газа давление равно нулю и, следовательно, стоящий в (1.1) интеграл равен нулю.

При выводе выражения (1.1) мы рассматривали сосуд с газом или жидкостью и перемещения стенок этого сосуда. Нужно иметь в виду, что эти стенки вовсе не обязательно должны быть сделаны из твердых тел. Мы можем выделить в нашем газе или жидкости определенную его часть и рассматривать эту часть как нашу систему, а окружающую часть газа или жидкости — как внешние тела. Тогда роль стенок будет играть граница между этими двумя частями газа, и выражения (1.1) и (1.2) будут применимы и в этом случае.

В тех случаях, когда силы, действующие на стенку, не сводятся к нормальному давлению, например при деформации твердого тела, выражение для работы будет более сложное. Вводя нормальные и касательные напряжения σ_x, σ_y, σ_z, τ_x, τ_y, τ_z в случае

однородной деформации тела объема V, выражение для работы можем записать так:

$$dW = -V(\sigma_x d\varepsilon_x + \sigma_y d\varepsilon_y + \sigma_z d\varepsilon_z + \tau_x d\gamma_x + \tau_y d\gamma_y + \tau_z d\gamma_z), \quad (1.3)$$

где ε_x, ε_y, ε_z, γ_x, γ_y, γ_z — растяжения и сдвиги по осям координат. В этом выражении первые три члена дают работу растяжения, последние три — работу сдвигов.

Рассмотрим работу, совершаемую при изменении электрического поля в диэлектрике. В этом случае наша система — пространство, занятое диэлектриком. Изменение электрического поля в диэлектрике происходит при перемещении зарядов, вызывающих поле. Как показывается в электростатике, эта работа на единицу объема диэлектрика может быть записана в виде

$$dW = -\frac{1}{4\pi}(E_x dD_x + E_y dD_y + E_z dD_z), \quad (1.4)$$

где E_x, E_y, E_z — компоненты электрического поля, а D_x, D_y, D_z — компоненты электрической индукции. Знак минус стоит потому, что мы, как всегда, пишем выражение для работы, совершаемой системой, а не для работы над системой.

Аналогично этому работа на единицу объема тела, совершаемая последним при изменении его магнитного состояния, дается выражением

$$dW = -\frac{1}{4\pi}(H_x dB_x + H_y dB_y + H_z dB_z), \quad (1.5)$$

где H — магнитное поле, а B — магнитная индукция.

Чтобы записать выражение работы системы в общем случае, обозначим внешние параметры системы через a_1, a_2, a_3, ... (обобщенные, в лагранжевом смысле, координаты внешних тел), а через $A_1, A_2, A_3, \ldots$ — обобщенные силы, относящиеся к этим внешним параметрам. Эти силы действуют на внешние тела и вызваны взаимодействием их с нашей системой. Тогда по известной формуле механики работа равна

$$dW = \sum A_i da_i. \quad (1.6)$$

Обобщенные силы A_i, вообще говоря, зависят от внешних параметров $a_1, \ldots, a_n, \ldots$ (а также от их производных по времени), температуры и внутреннего состояния тела. В наших примерах внешние параметры и обобщенные силы будут следующими:

в случае газа

$$a_1 = V, \quad A_1 = p; \quad (1.7)$$

в случае твердого тела для работы при деформации

$$a_1 = \varepsilon_x, \; a_2 = \varepsilon_y, \; \ldots, \; a_6 = \gamma_z,$$
$$A_1 = -V\sigma_x, \; A_2 = -V\sigma_y, \; \ldots, \; A_6 = -V\tau_z; \quad (1.8)$$

в случае электрического поля

$$a_1 = D_x, \qquad a_2 = D_y, \qquad a_3 = D_z,$$
$$A_1 = -\frac{E_x}{4\pi}, \quad A_2 = -\frac{E_y}{4\pi}, \quad A_3 = -\frac{E_z}{4\pi}, \tag{1.9}$$

и аналогично в магнитном поле.

Важно помнить, что в выражение работы *не входит* дифференциал температуры.

Работа, вообще говоря, *зависит от пути перехода* из одного состояния в другое. В этом отношении простейший случай, рассматриваемый в механике консервативных систем, когда работа не зависит от пути,— исключителен. Зависимость работы от пути видна уже для простейшего случая расширения газа. Очевидно, что поскольку давление p зависит не только от объема газа V, но и от температуры τ, при переходе из одного и того же начального состояния (т. е. от определенных значений V_1, τ_1) в одно и то же конечное состояние (V_2, τ_2) температура меняется по-разному, так что и работа, определяемая формулой

$$W = \int p(V, \tau)\, dV, \tag{1.10}$$

будет разная.

То, что работа зависит от пути и, следовательно, для кругового процесса, в результате которого система приходит в начальное состояние, может не быть равной нулю, используется во всех тепловых двигателях. Если бы работа при этом всегда была равна нулю, «тепловые машины» были бы невозможны.

§ 3. Адиабатическая изоляция и адиабатический процесс

Характер взаимодействия с окружающими телами зависит от физических свойств поверхности, ограничивающей нашу систему. В термодинамике очень важную роль играют понятия *адиабатической оболочки* и *адиабатически изолированной системы*. Первое понятие является идеализацией свойств таких оболочек, как оболочки из пористого материала или сосуды Дьюара.

Адиабатически изолированной системой мы называем систему, поставленную в такие условия (заключенную в такую оболочку), что ее состояние может быть изменено только путем изменения внешних параметров. Изменение же температуры внешних тел не оказывает влияния на состояние системы. Можно сказать, таким образом, что для адиабатически изолированной системы все ее взаимодействия с окружающими телами сводятся только к тем силам, которые соответствуют определенным внешним параметрам.

Состояние тела, заключенного в сосуд Дьюара, можно изменить, только изменяя объем внешнего сосуда или действуя на него

силой тяжести или магнитным полем; изменения же температуры внешних тел практически не влияют на состояние тела в сосуде. Всякий процесс, происходящий в такой системе, называется *адиабатическим процессом*. Ниже (в § 5) мы увидим, что такое определение соответствует обычному, когда требуется, чтобы при адиабатических процессах система не поглощала и не отдавала тепла.

§ 4. Закон сохранения энергии для адиабатически изолированной системы

Рассмотрим сначала *закон сохранения энергии* (который в применении к задачам, рассматриваемым в термодинамике, называется «первым началом») для частного случая адиабатически изолированной системы. Обобщение экспериментальных фактов, лежащее в основе первого начала термодинамики, можно сформулировать следующим образом.

В адиабатически изолированной системе при переходе ее из одного определенного состояния в другое определенное состояние работа не зависит от того, как этот переход совершался, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

К этому сводится непосредственный результат опытов Джоуля и им подобных, приведших к открытию закона сохранения энергии. Из приведенной формулировки вытекает невозможность *вечного двигателя первого рода* (т. е. устройства, позволяющего получать положительную работу без какого-либо изменения в состояниях тел) *). Действительно, если начальное и конечное состояния системы одинаковы, то работа будет равна нулю.

Из независимости работы от пути перехода сейчас же непосредственно вытекает существование функции состояния — *энергии системы* E. Энергия системы определяется с точностью до произвольной постоянной. Для адиабатического процесса работа W_{12} при переходе из любого состояния 1 в любое другое состояние 2 может быть представлена как разность значений энергии в этих состояниях:

$$W_{12} = E_1 - E_2. \tag{1.11}$$

Действительно, работа системы при переходе из состояния 1 в состояние 2 может быть записана в виде интеграла

$$W_{12} = \int_1^2 \sum A_i da_i, \tag{1.12}$$

где A_i — функции состояния, т. е. функции внешних параметров a_i, температуры τ и внутренних параметров ξ_i. Для адиабатиче-

[*) Невозможность вечного двигателя первого рода вытекает из первого начала, конечно, в его общей формулировке, а не в формулировке для частного случая адиабатически изолированной системы.]

ского процесса этот интеграл не зависит от пути. Следовательно, по известной теореме анализа подынтегральное выражение, т. е. элементарная работа $dW = \sum A_i da_i$, представляет собой полный дифференциал некоторой функции состояния. Эту функцию, взятую с обратным знаком, мы обозначаем через $E = E(a_i, \tau, \xi_i)$. Величина E представляет собой *энергию системы*. Таким образом,

$$dW = -dE(a, \tau, \xi), \tag{1.13}$$

$$W_{12} = E_1 - E_2, \tag{1.14}$$

если через E_1 и E_2 обозначить значения энергии для состояний 1 и 2 *).

Измеряя работу либо при адиабатическом переходе из первого состояния во второе, либо из второго в первое, мы можем определить разность энергий в этих двух состояниях системы. Как показывает опыт, возможен адиабатический переход между двумя любыми состояниями хотя бы в одном направлении. Например, можно медленно и адиабатически расширять газ так, что при этом его температура понизится (обратимый адиабатический переход; см. § 11) на определенную величину, связанную с изменением объема газа; и обратно, при медленном адиабатическом сжатии получится соответствующее нагревание. Адиабатический переход, при котором при том же расширении получится понижение температуры большее, чем в первом из этих процессов, невозможен, но при быстром адиабатическом сжатии, когда играют роль силы трения, можно получить нагревание большее (и притом насколько угодно большее), чем при медленном сжатии. Возможность адиабатического перехода между двумя состояниями хотя бы в одном направлении связана с тем, что мы *не ограничиваемся* здесь обратимыми процессами (§ 8). Описанным путем можно определить разность энергий в любых двух состояниях системы [1].

Энергия получается интегрированием выражения (1.13) и потому определена с точностью до *аддитивной постоянной* (постоянной интегрирования):

$$E = -\int dW + \text{const}. \tag{1.15}$$

Эта постоянная может быть выбрана *произвольно* **). Определенная таким образом энергия системы равна механической энер-

---

[*) Формула (1.12) для работы с последующим разъяснением смысла A_i и a_i относится только к равновесным (квазистатическим) процессам. Для введения понятия энергии такое ограничение не требуется, как это, в сущности, и делает автор в следующем абзаце.]

**) Для круга вопросов, разбираемого в настоящей книге, выбор определенного значения этой постоянной не играет никакой роли. Физический смысл и определенное численное значение эта постоянная получает в связи с принципом эквивалентности энергии и массы, установленным теорией относительности [2].

ний — кинетической и потенциальной — всех молекул, атомов и других частиц, из которых состоит наша система; кроме того, если в состав нашей системы входит и электромагнитное поле, то определенная таким образом энергия включает в себя и энергию этого поля.

Мы можем выделить в энергии системы ту часть кинетической и потенциальной энергии, $E_{\text{кин}}$ и $E_{\text{пот}}$, которая зависит от скорости и положения системы как целого или ее макроскопических частей. Остальная часть энергии будет зависеть (в простейшем случае, когда, например, отсутствуют электрические и магнитные поля) от температуры, объема и состава системы. Ее обычно называют *внутренней энергией* системы. Таким образом, можно положить

$$E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} + E_{\text{вн}}. \tag{1.16}$$

Если система находится в состоянии равновесия и отсутствует внешнее поле сил, то полная энергия E совпадает с ее внутренней энергией.

Если пренебречь энергией взаимодействия частей системы друг с другом, то энергия системы аддитивна, т. е. энергия системы E равна сумме энергий ее частей, так что для системы, состоящей из двух частей A и B, имеем

$$E = E_A + E_B. \tag{1.17}$$

Если не пренебрегать энергией взаимодействия, то такое сложение несправедливо — аддитивность отсутствует. Будем в дальнейшем, если это особо не оговорено, энергию взаимодействия не учитывать (это правильно в том случае, если размеры частей системы велики по сравнению с радиусом действия молекулярных сил). При этих условиях аддитивна и внутренняя энергия, так что для однородного тела можно положить

$$E_{\text{вн}} = m\varepsilon(\tau, v), \tag{1.18}$$

где ε — удельная внутренняя энергия (т. е. энергия единицы массы), m — масса тела, v — его удельный объем.

§ 5. Закон сохранения энергии в применении к задачам термодинамики в общем случае (первое начало термодинамики). Количество тепла, полученное системой

Теперь рассмотрим общий случай адиабатически не изолированной системы. Для того чтобы применить к этому случаю только что приведенные рассуждения, рассмотрим изучаемую нами систему A и окружающие ее тела B, заключенные вместе в адиабатическую оболочку. Система A не изолирована адиабатически от системы B. Допустим, что вся внешняя работа «большой» системы

$A+B$ совершается только системой A. Энергия большой системы $A+B$ равна $E+E'$, где E — энергия системы A, а E' — системы B.

Работа системы A (поскольку B не совершает работы) равна работе системы $A+B$ и равна убыли энергии «большой» системы:

$$dW = -d(E+E'). \tag{1.19}$$

Отсюда

$$dE = -dW - dE'. \tag{1.20}$$

Значит, энергия системы A изменяется не только за счет работы dW, совершаемой ею, но и благодаря взаимодействию системы A с окружающими телами, не сопровождающемуся совершением внешней работы. Этот второй член $-dE'$ (обозначим его dQ) называется *количеством тепла, полученным системой A*.

Мы можем теперь (1.19) записать в виде

$$dQ = dW + dE(a, \tau, \xi) \tag{1.21}$$

или подробнее:

$$dQ = \sum A_i da_i + dE\,(a_i, \tau, \xi). \tag{1.22}$$

Это — *общее уравнение*, выражающее *первое начало термодинамики* [3].

Нужно иметь в виду, что E' — функция состояния системы B, а не системы A, так что из равенства $dQ = -dE'$ не следует, что dQ — полный дифференциал функции состояния нашей системы A.

Количество тепла, получаемое системой, не представляет собой полный дифференциал функции состояния системы A, т. е. количество тепла *зависит* от пути перехода. Действительно, для перехода из состояния 1 в состояние 2 количество полученного тепла равно

$$Q_{12} = W_{12} + (E_2 - E_1). \tag{1.23}$$

Величина $E_2 - E_1$ не зависит от пути перехода (это есть разность функций состояния), но W_{12} зависит от пути (система адиабатически не изолирована). Поэтому dQ *не является полным дифференциалом* какой-либо функции состояния системы A; это просто бесконечно малая величина, характеризующая бесконечно малый процесс.

Для системы, совершающей процесс, находясь в адиабатической оболочке, как видно из сравнения (1.14) и (1.23), $dQ = 0$. Обратно, всякий процесс, при котором система не получает и не отдает тепла, т. е. для которого $dQ = 0$, мы называем *адиабатическим процессом*.

Если данное тело 1 окружено рядом тел 2, 3, ..., то мы можем разбить количество тепла dQ_1, полученное телом 1, на ряд членов: $dQ_1 = dQ_{12} + dQ_{13} + dQ_{14} + \ldots$, и говорить о количестве тепла, полученном им от тел 2, 3, 4, ... [Такое разбиение было вполне

естественным с точки зрения старых представлений о теплоте как о некоторой субстанции. Но оно встречает затруднения, если количество тепла, как это и должно делать, связывать с энергией, передаваемой телу при постоянных внешних параметрах. В частных случаях, однако, указанное разбиение в какой-то мере можно оправдать. Примером может служить система, в которой тела 2, 3, 4, ... изолированы друг от друга адиабатическими перегородками, но адиабатической изоляции их с телом 1 нет. Тогда тела 2, 3, 4, ... не могут передавать тепло друг другу, но могут передавать его телу 1. Трудность обобщения рассмотреннего примера состоит в том, что удаление адиабатических перегородок скажется на состоянии системы и происходящих в ней процессах.]

Выясним молекулярный смысл величин, входящих в общее уравнение (1.22), выражающее первое начало.

Рассмотрим систему, состоящую из частиц (атомов, ионов и т. д.); при этом считаем, как это мы делали все время до сих пор, что число частиц системы не меняется (если бы число частиц системы менялось во время процесса, мы должны были бы ввести еще один член, выражающий изменение энергии вместе с изменением числа частиц, т. е. массы тела).

С молекулярной точки зрения энергия нашей системы равна сумме кинетической и потенциальной энергий всех частиц, из которых состоит система. Будем применять к нашей системе законы механики. Воспользуемся при этом уравнениями механики в форме Гамильтона.

Обозначим через q_i, p_i обобщенные координаты и импульсы нашей системы, через a_k — те из координат окружающих тел, которые мы выделили и рассматриваем как внешние параметры, и через q'_s, p'_s — все прочие обобщенные координаты и импульсы, определяющие положение и импульсы молекул, окружающих нашу систему тел.

Гамильтонова функция нашей системы (равная ее энергии E) $H(q, p, a, q', p')$ будет зависеть не только от q, p, но и от a, q', p'. Уравнения движения нашей системы запишутся в виде

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \tag{1.24}$$

Заметим, что в рассматриваемом случае интеграла энергии ($H = \text{const}$) у этих уравнений не будет, так как гамильтонова функция зависит от времени (через a, q', p', которые зависят от времени). Поступим, однако, так, как при выводе интеграла энергии: помножим первую группу уравнений на $\dot{p}_i$, а вторую на $\dot{q}_i$, вычтем друг из друга и просуммируем по всем i. Тогда получим

$$\sum\left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i}\dot{q}_i\right) = 0. \tag{1.25}$$

С другой стороны, производная по времени от H (от энергии

системы E) равна

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dH}{dt} = \sum \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum \frac{\partial H}{\partial a_k} \frac{da_k}{dt} + \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q_i'} \dot{q}_i' + \frac{\partial H}{\partial p_i'} \dot{p}_i' \right). \tag{1.26}$$

Использовав (1.25), мы можем переписать это следующим образом:

$$dE = \sum \frac{\partial H}{\partial a_k} da_k + dt \sum \left(\frac{\partial H}{\partial q_i'} \dot{q}_i' + \frac{\partial H}{\partial p_i'} \dot{p}_i' \right). \tag{1.27}$$

Чтобы перейти к макроскопическому уравнению (1.22), надо усреднить уравнение (1.27) по достаточно большому промежутку времени. Тогда получим

$$dE = \sum \overline{\frac{\partial H}{\partial a_k}} da_k + dt \sum \overline{\left(\frac{\partial H}{\partial q_i'} \dot{q}_i' + \frac{\partial H}{\partial p_i'} \dot{p}_i' \right)}, \tag{1.28}$$

где черта обозначает среднее значение. Сравним это уравнение с уравнением (1.22), написанным в виде

$$dE = -\sum_k A_k da_k + dQ. \tag{1.29}$$

Мы видим, что работе $\sum A_k da_k$ соответствует член $-\sum \overline{\frac{\partial H}{\partial a_k}} da_k$, т. е. то изменение гамильтоновой функции, которое связано непосредственно с ее зависимостью от параметров a_k. Количеству же тепла dQ соответствует член $dt \sum \overline{\left(\frac{\partial H}{\partial q'} \dot{q}' + \frac{\partial H}{\partial p'} \dot{p}' \right)}$, дающий изменение гамильтоновой функции, вызванное изменением координат и импульсов молекул окружающих тел, не учитываемых непосредственно внешними параметрами.

Как уже было указано выше (с. 23), в простейших случаях энергия системы может быть представлена в виде суммы членов (например, в виде суммы кинетической, потенциальной и внутренней энергий). Надо, однако, иметь в виду, что разбиение энергии на сумму членов, соответствующих разным родам, или, как часто говорят, формам энергии (кинетической, потенциальной, внутренней, электрической и т. д.), вообще говоря, невозможно и имеет смысл только в определенных простых случаях как известное приближение. В общем случае такое разбиение энергии часто может привести к неправильному решению даже простых задач. В качестве примера можно привести энергию смеси химически реагирующих между собой газов (ср. § 48) $E = \sum n_i E_i(T)$; здесь нельзя выделить определенный член, который можно было бы назвать химической энергией. Энергия пьезоэлектрика (ср. § 14) содержит члены, зависящие и от деформаций тела, и от его

электрической поляризации; с одинаковым правом их можно было бы считать как потенциальной, так и электрической энергией. Кроме того, надо еще подчеркнуть, что часто встречающееся понятие «тепловой энергии» вообще не имеет никакого точного физического смысла. Действительно, как мы видели выше, «количество тепла, полученное телом» dQ, не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния тела. Поэтому нельзя ввести понятие о количестве тепла Q, содержащегося в теле, как об определенной функции состояния тела (интеграл от dQ зависит от пути интегрирования) и приписать этой величине название тепловой энергии.

Но может показаться, что «тепловой энергией» можно назвать ту часть полной энергии тела, которая зависит от температуры. Однако однозначное выделение такого члена в энергии тела тоже, вообще говоря, невозможно. Легко видеть, что возможны случаи, когда даже кинетическая энергия тела зависит от температуры; например, для вращающегося твердого тела с большим температурным коэффициентом расширения момент инерции зависит от температуры: $J = J(\tau)$, а значит, и кинетическая энергия $J(\tau)\omega^2/2$ (ω — угловая скорость) также зависит от температуры.

§ 6. Термодинамическое равновесие

Состоянием термодинамического равновесия называется состояние, в которое с течением времени рано или поздно приходит система, находящаяся при определенных внешних условиях, т. е. при определенных постоянных значениях внешних параметров и определенной постоянной температуре окружающих тел.

Поясним это основное понятие примерами.

Внешние условия, в которых находится газ, определяются положением стенок сосуда (объемом сосуда V) и их температурой τ. Давление газа, как мы видели, следует рассматривать как внутренний параметр. С течением времени в газе, находящемся в неподвижном сосуде, плотности во всех точках выравнятся, и давление во всех точках примет определенное значение, зависящее только от объема сосуда и температуры. Если наша система — смесь способных химически реагировать между собой газов, то в сосуде будут происходить, кроме того, еще химические реакции. Концентрации химических компонентов будут меняться, давление тоже. В конце концов установится такое состояние, когда все процессы прекратятся, химические реакции не смогут уже идти (даже при введении нужных катализаторов) — это будет состояние термодинамического равновесия (в частности, при этом будет иметь место и химическое равновесие). Концентрации компонентов будут в этом состоянии иметь значения, зависящие от объема сосуда и температуры, давление тоже будет функцией V и τ.

Диэлектрик, помещенный в постоянное внешнее электрическое поле $\mathbf{E}$ ($\mathbf{E}$ — внешний параметр), с течением времени приобретает определенную поляризацию $\mathbf{P}$ (поляризация — внутренний параметр, она зависит от ориентировки и смещения молекул). Для изотропного диэлектрика

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}, \tag{1.30}$$

где ε — «статическая» диэлектрическая проницаемость тела, зависящая от его температуры и плотности.

Разбор подобных примеров показывает, что можно сформулировать следующее общее важное положение, относящееся к термодинамическому равновесию.

При термодинамическом равновесии все внутренние параметры системы — функции внешних параметров и температуры, при которой находится наша система.

Сформулированное положение относится к системе, температура которой при равновесии для всех частей системы одинакова. Температуры отдельных частей системы при равновесии могут быть различны, только если внутри системы имеются адиабатические перегородки, отделяющие эти части друг от друга. Таким образом, сформулированное *положение относится к системам, внутри которых нет адиабатических перегородок* (такие системы мы называем *термически однородными*).

Энергия системы — функция координат и скоростей ее молекул и внешних параметров. Поэтому энергия системы может рассматриваться как внутренний параметр системы. При равновесии, в силу только что сформулированного положения, энергия будет функцией внешних параметров и температуры. Решив соответствующее этой функции уравнение, мы выразим температуру через энергию и внутренние параметры. Поэтому основное положение, относящееся к термодинамическому равновесию, можно сформулировать еще следующим образом.

При термодинамическом равновесии все внутренние параметры системы — функции внешних параметров и энергии системы *).

Существенно, таким образом, что при равновесии состояние системы определяется не только внешними параметрами, но *еще одной величиной, в качестве которой можно взять, в частности, энергию или температуру.*

В одном отношении формулировки и рассуждения этого параграфа требуют существенного уточнения. Мы говорили о состоянии термодинамического равновесия как о неизменном с течением времени состоянии и считали все внутренние параметры в

*) Заметим, что в статистической термодинамике положение, играющее роль, эквивалентную этому положению, носит название «эргодической гипотезы».

этом состоянии постоянными. Но внутренние параметры — функции координат и скоростей молекул. Разумеется, и при термодинамическом равновесии координаты и скорости молекул меняются со временем благодаря тепловому движению молекул, поэтому меняются со временем и любые внутренние параметры. Постоянными являются не сами эти функции, а *средние их значения за достаточно длинный промежуток времени.* Эти-то средние и являются, строго говоря, «значениями внутренних параметров при термодинамическом равновесии». К этим средним значениям и относятся все сделанные утверждения.

Отклонения от этих средних, вызываемые тепловым движением, называются *флуктуациями.* Теорию явлений, связанных с этими флуктуациями при термодинамическом равновесии, дает статистическая термодинамика.

Заметим, однако, что для многих величин, в частности для функций координат и скоростей молекул, имеющих вид суммы одинаковых функций координат и скоростей отдельных молекул (таких, как, например, кинетическая энергия всех молекул системы), эти флуктуации относительно невелики, и во многих вопросах поэтому это уточнение можно оставлять без внимания [4].

§ 7. Температура

Температура — одна из основных величин, играющих важную роль не только в термодинамике, но и вообще в физике. Мы уже пользовались в предыдущем изложении понятием температуры, хотя это понятие еще не было нами точно определено. Во второй формулировке основного положения, касающегося термодинамического равновесия, не используется понятие температуры. Наоборот, в таком виде это положение может служить одной из исходных точек для определения температуры как особой величины, характеризующей систему в состоянии равновесия. Этим вопросом мы и займемся сейчас.

Существование температуры, физической величины с привычными нам свойствами, можно вывести из нескольких вытекающих из опыта положений, относящихся к распределению энергии системы по ее частям в состоянии равновесия. Это, во-первых, сформулированное выше основное положение, из которого следует, что при термодинамическом равновесии состояние системы определяется ее внешними параметрами и еще одной величиной; во-вторых, это свойства термодинамического равновесия: транзитивность, единственность распределения энергии по частям системы и тот факт, что при термодинамическом равновесии энергии частей системы растут с ростом ее общей энергии.

Под транзитивностью равновесия мы понимаем следующее. Пусть мы имеем систему, состоящую из трех частей (1, 2 и 3), находящихся в некоторых состояниях. Предположим, что мы

убедились, что система, состоящая из частей 1 и 2, и система, состоящая из частей 2 и 3, каждая в отдельности находится в состояниях термодинамического равновесия. Тогда мы можем утверждать, что и система, состоящая из частей 3 и 1, *тоже будет находиться в состоянии термодинамического равновесия.* При этом предполагается, что между каждой парой частей в каждом из этих случаев нет адиабатических перегородок (т. е. обеспечена передача тепла).

Запишем общее свойство равновесного состояния для системы, состоящей из частей 1 и 2. Будем обозначать внешние параметры, определяющие состояние частей системы 1 и 2, через a_{1i} и a_{2i}. Мы подразумеваем здесь те внешние параметры, характеризующие состояние некоторой части системы, от которых (а также от ее энергии) зависят все внутренние параметры этой части системы. Для краткости будем записывать для каждой части системы один внешний параметр: для первой части a_1, для второй a_2 и т. д. Будем считать, как обычно (ср. § 4), что энергия системы складывается аддитивно из энергий ее частей.

Энергия каждой части системы — внутренний параметр всей системы. Поэтому при равновесии энергии каждой части E_1, E_2 являются функциями внешних параметров, относящихся ко всей системе, и энергии всей системы $E = E_1 + E_2$, т. е.

$$E_1 = f_1(a_1,\ a_2,\ E), \qquad E_2 = f_2(a_1,\ a_2,\ E). \tag{1.31}$$

Разрешая эти уравнения относительно E, получим

$$F_1(a_1,\ a_2,\ E_1) = F_2(a_1,\ a_2,\ E_2) = E. \tag{1.32}$$

Но по смыслу внешних параметров a_1 и a_2 энергия E_1 не может зависеть от a_2, а энергия E_2 — от a_1, так что вместо (1.31) следует писать

$$E_1 = f_1(a_1, E), \quad E_2 = f_2(a_2, E). \tag{1.33}$$

Разрешая эти уравнения относительно E, получим

$$E = \Phi_1(a_1,\ E_1), \quad E = \Phi_2(a_2,\ E_2), \tag{1.34}$$

так что

$$\Phi_1(a_1,\ E_1) = \Phi_2(a_2,\ E_2). \tag{1.35}$$

Таким образом, для системы, состоящей из частей 1 и 2, существуют функции $\Phi_1(a_1, E_1)$ и $\Phi_2(a_2, E_2)$, зависящие только от величин, относящихся к каждой из частей, которые при равновесии равны друг другу.

Покажем теперь, используя свойство транзитивности равновесия, что каждая из этих функций определяется только той частью системы, которая рассматривается. Функция Φ_1, например, не зависит от того, входит ли часть 1 в систему 1 и 2 или в какую-то другую систему 1 и 3. Поэтому в обоих случаях функция Φ_1 может быть взята одной и той же. То же справедливо

и для функции Φ_2. Рассматриваем для этого систему, состоящую из частей 1, 2 и 3. Чтобы выделенная из нее система из частей 1 и 2 находилась в равновесии, должны выполняться условия (1.35). Аналогично этому, для равновесия системы, состоящей из частей 2 и 3, должны выполняться условия вида

$$\Psi_2(a_2, E_2) = \Psi_3(a_3, E_3), \tag{1.36}$$

а для равновесия системы из частей 1 и 3 — условия вида

$$X_3(a_3, E_3) = X_1(a_1, E_1). \tag{1.37}$$

По свойству транзитивности равновесия из наличия равновесия в системе из частей 1 и 2 и в системе из частей 2 и 3 вытекает, что при тех же энергиях частей и тех же внешних параметрах будет находиться в равновесии и система из частей 3 и 1. Отсюда следует, что условия равновесия системы $1+3$, т. е. равенство (1.37), должны быть следствиями условий равновесия систем $1+2$ и $2+3$, т. е. равенств (1.35) и (1.36). Это значит, что из двух уравнений с шестью переменными (1.35) и (1.36) мы можем исключить a_2 и E_2 и получить равенство вида (1.37). Следовательно, если разрешить (1.36) относительно E_2 и подставить полученную таким образом функцию $E_2 = E_2(a_2, a_3, E_3)$ в (1.35), то выражение $\Phi_2\{a_2, E_2(a_2, a_3, E_3)\}$ не должно зависеть от a_2, так что производная от этого выражения по a_2 равна нулю, т. е.

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial a_2} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial E_2}\frac{\partial E_2}{\partial a_2} = 0, \tag{1.38}$$

если $\partial E_2/\partial a_2$ получается из (1.36):

$$\frac{\partial E_2}{\partial a_2} = -\frac{\partial \Psi_2/\partial a_2}{\partial \Psi_2/\partial E_2}. \tag{1.39}$$

Из (1.38) и (1.39) находим

$$\frac{\partial \Phi_2}{\partial a_2}\frac{\partial \Psi_2}{\partial E_2} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial E_2}\frac{\partial \Psi_2}{\partial a_2} = 0. \tag{1.40}$$

Стоящее здесь слева выражение можно записать в виде функционального детерминанта

$$\begin{vmatrix} \partial \Phi_2/\partial a_2 & \partial \Psi_2/\partial a_2 \\ \partial \Phi_2/\partial E_2 & \partial \Psi_2/\partial E_2 \end{vmatrix},$$

из равенства которого нулю, как известно *), вытекает, что одна из функций Φ_2 и Ψ_2 является функцией другой:

$$\Phi_2 = f(\Psi_2). \tag{1.41}$$

*) См., например: *Смирнов В. И.* Курс высшей математики.— 23-е изд.— М.: Наука, 1974, т. III, ч. 1, гл. I, § 2, пункт 18.

Отсюда сейчас же следует, что равенство (1.36) может быть записано в виде

$$\Phi_2(a_2, E_2) = \Phi_3(a_3, E_3), \tag{1.42}$$

где $\Phi_3 = f(\Psi_3)$, и что (1.37) должно иметь вид

$$\Phi_3(a_3, E_3) = \Phi_1(a_1, E_1). \tag{1.43}$$

Итак, *для каждой системы существует функция ее внешних параметров и ее энергии, которая для всех систем, находящихся в равновесии, при их соединении имеет одно и то же значение.*

Очевидно, что равенства (1.35), (1.42) и (1.43), связывающие энергии частей системы при равновесии, сохраняются, если вместо функций $\Phi_1(a_1, E_1)$, $\Phi_2(a_2, E_2)$, ... ввести функции

$$\varphi_1(a_1, E_1) = \Omega[\Phi_1(a_1, E_1)], \ \varphi_2(a_2, E_2) = \Omega[\Phi_2(a_2, E_2)], \ \ldots, \tag{1.44}$$

где Ω — произвольная функция. Таким образом, вид этих функций определен *не однозначно,* а с точностью до *произвольной, общей им всем функции.*

Функции внешних параметров и энергии (1.44) называются *температурами* систем 1, 2 и 3. Обозначая температуры систем 1, 2, ... через τ_1, τ_2, ..., т. е. полагая

$$\Phi_1(a_1, E_1) = \tau_1, \ \Phi_2(a_2, E_2) = \tau_2, \ \ldots, \tag{1.45}$$

мы можем сказать, что условия (1.35) и (1.42) сводятся к требованию равенства температур частей системы.

В силу сказанного выше температура определена неоднозначно. Вместо температуры τ можно взять температуру τ', где $\tau' = \Omega(\tau)$, причем Ω — произвольная функция. Можно говорить, таким образом, о температуре в разных шкалах. Поэтому данное определение температуры позволяет устанавливать только *равенство температур,* но не позволяет еще приписывать физический смысл тому, какая температура больше, какая меньше. (Действительно, в преобразовании $\tau' = \Omega(\tau)$ функция $\Omega(\tau)$ является пока совершенно произвольной, она может быть и немонотонной.)

Чтобы понятия бóльшая и меньшая температура имели строго определенный физический смысл и притом тот, который обычно и приписывается этим понятиям, определение температуры необходимо дополнить следующим образом.

Температура тела увеличивается при росте его энергии при постоянных внешних параметрах. Это эквивалентно утверждению, что при получении телом тепла при постоянных внешних параметрах его температура увеличивается.

Такое уточнение определения температуры возможно только в силу того, что из опыта вытекают еще следующие свойства равновесного состояния физических систем.

При равновесии возможно одно совершенно определенное распределение энергии системы по ее частям. При увеличении общей энергии системы (при неизменных внешних ее параметрах) распределение энергии ее частей.

Из единственности распределения энергии следует, что уравнение типа $\Phi_1(a_1, E_1) = \Phi_2(a_2, E_2)$ дает одно определенное значение E_1, соответствующее заданному E_2 (и заданным a_1, a_2), т. е. одно решение E_1 уравнения $\Phi_1(a_1, E_1) = c$. Отсюда, очевидно, следует, что функция $\Phi_1(a_1, E_1)$ — *монотонная функция* E_1. Тот же вывод относится к функции $\Phi(a, E)$ для любой системы. Точнее было бы сказать, что соотношения (1.35), (1.42), (1.43) и т. д. могут быть представлены в виде равенства друг другу монотонных функций E_1, E_2, E_3 и т. д.)

Таким образом, из одновременного роста энергии частей системы вытекает, что все функции Φ_1, Φ_2, Φ_3 и т. д. либо монотонно возрастающие, либо монотонно убывающие функции E_1, E_2, E_3 и т. д. Следовательно, путем простого преобразования мы всегда можем всегда все их сделать возрастающими. В результате, мы можем температурные функции $\tau = \Phi(a, E)$ выбрать так, чтобы τ возрастало с ростом E. Ограничив таким образом температурные шкалы, мы можем теперь утверждать, что производная $\partial\tau/\partial E$ для всех тел положительна. Иначе можно сказать, что производная $\partial E/\partial\tau$, т. е. теплоемкость тела (§ 9), всегда положительна. Это значит, что при повышении температуры энергия растет. После этого выбор температурной шкалы еще остается произвольным, но при переходе от одной шкалы (τ) к другой (τ') по формуле $\tau' = \Omega(\tau)$ допустимыми являются только монотонно возрастающие функции $\Omega(\tau)$.

Изложенное определение температуры находится в согласии с изменением термометра для ее измерения. Термометром может служить любое тело, являющееся частью системы, температуру которой требуется измерить; термометр может обмениваться энергией с этой системой. Внешние параметры, определяющие состояние термометра, фиксированы. Измеряется величина какого-нибудь внутреннего параметра, относящегося к термометру при равновесии всей системы, состоящей из термометра и окружающей среды, температура которой должна быть измерена. Этот внутренний параметр в силу общего положения (с. 28) есть функция энергии термометра (и его внешних параметров, которые фиксированы и задание которых относится к градуировке термометра). Таким образом, каждому измеренному значению внутреннего параметра термометра соответствует определенная его энергия, значит, по (1.45), и определенная температура всей системы. Разумеется, каждому термометру соответствует своя температурная шкала. Примером может служить газовый термометр постоянного объема, для которого внешний параметр — объем — фиксирован, измеряемым внутренним параметром является дав-

ление газа. Описанный принцип термометра относится, строго говоря, только к термометрам (ртутный, газовый, оптический пирометр, измерение температуры по магнитным свойствам), в которых не используются необратимые процессы. Такие приборы для измерения температуры, как термопара, измерение температуры по электрическому сопротивлению проводника, основаны в принципе на более сложных методах.

Нужно сделать еще два замечания о границах применимости понятия температуры, вытекающие из ее определения.

При рассуждениях, послуживших к введению понятия температуры, мы существенно пользовались тем, что энергия системы — сумма энергий ее частей. Поэтому можно говорить об определенной температуре частей системы только тогда, когда энергии этих частей аддитивно складываются.

Весь вывод, приведший к введению температуры, относился к термодинамическому равновесию. Поэтому с помощью равенств (1.35), (1.42) или (1.43) температура определена только для систем или ее частей, находящихся в равновесии. Для системы, близкой к равновесию, температура может применяться только как *приближенное понятие.* Для системы в состоянии, сильно отличающемся от равновесного, понятие температуры вообще теряет смысл. В качестве примера приведем разреженный газ, в котором происходит электрический разряд. Отклонения от равновесного состояния при сильном токе могут быть очень велики. Поэтому здесь уже нельзя характеризовать газ одной определенной температурой, а приходится вводить особое понятие *электронной температуры,* связанной с энергией поступательного теплового движения электронов, и понятие об *ионной температуре*, связанной с энергией возбуждения ионов.

§ 8. Квазистатические (обратимые) процессы

При изменении внешних условий состояние системы будет меняться. Если изменять внешние условия медленно, то в пределе при очень медленном изменении внешних параметров и температуры окружающих тел в системе в каждый момент в таком процессе будет успевать устанавливаться термодинамическое равновесие; система, меняя состояние, будет последовательно переходить из одного равновесного состояния в другое, равновесное же, так что такой процесс мы можем рассматривать состоящим из цепи последовательных равновесных состояний.

Бесконечно медленные процессы, состоящие из последовательности равновесных состояний (точнее, состояний, бесконечно близких к равновесным), называются *квазистатическими процессами.*

Квазистатические процессы обладают свойством *обратимости.* Квазистатический процесс — всегда процесс обратимый. *Обрати-*

мым процессом называют такой, который может совершиться в обратном направлении так, что система пройдет все те же состояния, что и при прямом процессе, но в обратном порядке. Поскольку в каждой стадии квазистатического процесса состояние системы — равновесное, то состояние полностью определяется внешними параметрами и температурой. Поэтому при квазистатических изменениях внешних параметров и температуры в обратном порядке система в обратном порядке пройдет все те же состояния, что и при прямом процессе. Наоборот, обратимые процессы являются в то же время и квазистатическими. Впрочем, для идеализированных схем это не всегда так: например, в механике при консервативных силах (трением пренебрегают) даже быстрые процессы, если они периодичны, будут, очевидно, обратимыми.

Мы будем пользоваться терминами «квазистатический» и «обратимый» как синонимами, так как мы не будем рассматривать идеализированных схем, подобных только что указанным [5, 6].

Работа при квазистатическом процессе дается выражением

$$\sum A_i da_i, \tag{1.46}$$

имеющим ту же форму, что и при произвольном процессе. Однако в случае квазистатического процесса обобщенные внешние силы A_i являются функциями *только внешних параметров и температуры:*

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \ldots, \tau), \tag{1.47}$$

так как квазистатический процесс представляет собой цепь равновесных состояний, и, следовательно, на каждом этапе этого процесса все внутренние параметры — функции значений a_i и τ для соответствующего этапа.

В часто встречающемся случае газа или жидкости работа расширения при квазистатическом процессе имеет вид

$$p\,dV, \tag{1.48}$$

причем p выражается через V и τ — по уравнению состояния.

Разумеется, при квазистатическом процессе обобщенные внешние силы можно выражать также в виде функции от a_i и от энергии системы E.

§ 9. Теплоемкость

Одной из важных величин, связанных с энергией системы, является *теплоемкость*. Теплоемкостью системы называется отношение количества тепла, полученного телом, к получающемуся при этом повышению температуры системы. Если еще задать условия, при которых происходит процесс нагревания (напри-

мер, постоянство объема), то, как вытекает из первого начала теплоемкость будет полностью определена как функция состояния тела.

Покажем это и выведем формулы, связывающие теплоемкость с энергией для простейших случаев. Мы будем рассматривать теплоемкость для квазистатического процесса нагревания тела, так что теплоемкость будет величиной, относящейся к телу в состоянии термодинамического равновесия.

Пусть состояние системы определяется объемом V и температурой τ. Энергия системы в состоянии равновесия $E = E(V, \tau)$ — функция V и τ. Количество тепла, полученное системой при квазистатическом процессе, равно

$$dQ = dE + p\,dV = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V d\tau + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau dV + p\,dV =$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V d\tau + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau + p\right] dV; \quad (1.49)$$

здесь $(\partial E/\partial \tau)_V$ означает дифференцирование E по τ при постоянном V, аналогично обозначение $(\partial E/\partial V)_\tau$.

Теплоемкость C равна, по определению, отношению количества тепла к изменению температуры при данном процессе:

$$C = \frac{dQ}{d\tau}. \quad (1.50)$$

Считая объем постоянным, получим теплоемкость при постоянном объеме C_v. Она равна $(\partial E/\partial \tau)_V$, так как при $dV = 0$ из (1.49) и (1.50) следует

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V d\tau, \qquad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V. \quad (1.51)$$

Если процесс нагревания протекает при постоянном давлении, то получается теплоемкость при постоянном давлении C_p. Она равна

$$C_p = \frac{dQ}{d\tau} = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p, \quad (1.52)$$

так что

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p, \quad (1.53)$$

где величина $[(\partial E/\partial V)_\tau + p](\partial V/\partial \tau)_p$ означает количество тепла, пошедшее на работу $[p(\partial V/\partial \tau)_p]$ и на изменение энергии $[(\partial E/\partial V)_\tau(\partial V/\partial \tau)_p]$ из-за изменения объема системы при нагревании ее на единицу температуры при постоянном давлении.

Определенная таким образом теплоемкость измеряется в единицах работы (в которых мы определяем и количество тепла) на единицу температуры в избранной шкале. Следовательно,

теплоемкость зависит от температурной шкалы. Поскольку внутренняя энергия тела пропорциональна массе тела, можно ввести удельную теплоемкость — теплоемкость единицы массы тела. Теплоемкость тела C_v (и C_p) — всегда положительная величина. Это следует из того, что мы, по определению понятия температуры, считаем, что температура возрастает, если тело получает тепло (ср. § 7).

Для идеального газа *уравнение состояния* дается соотношением*) $pV = R\tau$ (R — газовая постоянная для данной массы газа) и справедлив *закон Джоуля*: энергия не зависит от объема (см. § 12), т. е. $(\partial E/\partial V)_\tau = 0$. Тогда для такого газа, так как $(\partial V/\partial \tau)_p = R/p$ (из уравнения состояния), получаем

$$C_p = C_v + R. \tag{1.54}$$

Это — *формула Р. Майера***).

Задачи

1. Записать первое начало термодинамики для единицы объема непроводящего диэлектрика, помещенного во внешнее постоянное однородное электрическое поле (например, между пластинами конденсатора), предполагая для простоты векторы **E** и **D** параллельными в каждой точке, а удельный объем — постоянным.

Решение. Элементарная электрическая работа для единицы объема диэлектрика равна $-(E/4\pi)\,dD$. Пренебрегая, по условию, работой расширения (сжатия) $p\,dV$, запишем первое начало в виде

$$dQ = dU_{\text{полн}} - \frac{E}{4\pi}\,dD,$$

где dQ — элементарное количество подводимого тепла, $U_{\text{полн}}$ — плотность энергии системы (включая энергию электрического поля). Введем электрическую поляризацию **P** по формуле $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ и выделим из $U_{\text{полн}}$ энергию электрического поля в вакууме $E^2/8\pi$, положив $U_{\text{полн}} = U + E^2/8\pi$. Тогда получим

$$dQ = dU - E\,dP.$$

2. Показать, что теплоемкость неограниченного сверху столба идеального газа, находящегося в однородном поле тяжести, равна теплоемкости при постоянном давлении C_p. Воспользоваться для плотности газа барометрической формулой

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right),$$

где M — молярная масса, R — молярная газовая постоянная.

[*) Здесь τ определяется идеально газовым термометром.

**) В теоретических вопросах термодинамики количество тепла издавна выражается в тех же единицах, что и энергия. Единицей теплоемкости тогда является, например, джоуль на кельвин (Дж/К). Такой рациональный способ утвержден и в СИ. До этого пользовались ныне отмененными единицами — калорией (кал) и калорией на градус Цельсия (кал/°С). Калория есть количество тепла, потребное для нагревания одного грамма воды на один градус Цельсия (обычно от 19,5 до 20,5 °С). Приводя числовые данные, автор иногда пользуется этими единицами, ввиду их непосредственной осязаемости. Необходимо помнить, что 1 кал = 4,1868 Дж (механический эквивалент тепла).]

Решение. Энергия столба равна сумме внутренней и потенциальной энергий:

$$E = E_{\text{вн}}(T) + mg\int_0^\infty z\exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)dz\left[\int_0^\infty \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)dz\right]^{-1} =$$

$$= E_{\text{вн}}(T) + \frac{m}{M}RT,$$

где m — масса столба газа. Отсюда получаем

$$\frac{\partial E}{\partial T} = C_v + \frac{m}{M}R = C_p.$$

§ 10. Давление как внешний параметр. Энтальпия

Часто гораздо удобнее в качестве основных переменных, определяющих состояние системы (газа, жидкости), пользоваться не объемом V и температурой τ, а давлением p и температурой τ. Уравнение, выражающее первое начало, легко преобразовать к этим переменным. Для этого в правой части уравнения $dQ = dE + p\,dV$ прибавим и вычтем $V dp$. Тогда получим

$$d(E + pV) - V\,dp = dQ. \tag{1.55}$$

Введем новую функцию состояния вместо энергии — *энтальпию* (она называется еще *тепловой функцией*, *теплосодержанием*), равную

$$H = E + pV. \tag{1.56}$$

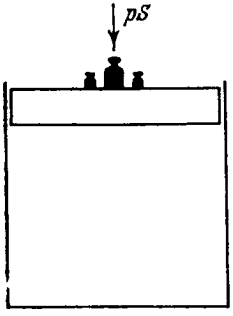


Рис. 1.

Эта функция при использовании параметров p и τ заменяет энергию системы. Уравнение (1.55) перепишется так:

$$dQ = dH - V\,dp. \tag{1.57}$$

Можно легко уяснить физический смысл энтальпии следующим образом.

Возьмем цилиндр с поршнем, наполненный газом (рис. 1). На единицу площади поршня действует сила p (внешнее давление). Будем рассматривать p как *внешний параметр* и рассмотрим расширенную систему, а именно наше тело (газ) и поршень с грузом. Энергия этой системы E^* равна энергии тела E плюс потенциальная энергия поршня с грузом $\Pi = phS = pV$, так что

$$E^* = E + \Pi = E + pV = H. \tag{1.58}$$

Таким образом, энтальпия H равна энергии расширенной системы [7]. Работа, совершаемая расширенной системой, равна $-V\,dp$. Действительно, совершаемая извне работа равна

работе поднятия груза $S\,dp$ на высоту h:

$$V\,dp = Sh\,dp. \tag{1.59}$$

Таким образом, уравнение (1.57) — общее уравнение первого начала для расширенной системы, причем $a = p$ и $A = -V$. Теплоемкость при постоянном давлении просто выражается через энтальпию:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_p d\tau + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_\tau - V\right) dp, \quad C_p = \left(\frac{dQ}{d\tau}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \tau}\right)_p; \tag{1.60}$$

отсюда ясно, что

$$C_p \neq \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_p. \tag{1.61}$$

Результаты, изложенные в этом параграфе, показывают, что одна и та же величина (например, давление) может рассматриваться либо как внутренний, либо как внешний параметр в зависимости от постановки задачи и от того, что отнесено к «рассматриваемой системе» и что к «внешним телам» *).

§ 11. Обратимое адиабатическое расширение или сжатие тела

Уравнение обратимого (квазистатического) адиабатического расширения или сжатия тела мы получим, приравняв нулю выражение для dQ. Пользуясь переменными V и τ, согласно (1.49) можем написать

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_V d\tau + \left(\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau + p\right) dV = 0. \tag{1.62}$$

Вводя теперь теплоемкости согласно (1.51) и (1.53), получим

$$C_v d\tau + \frac{C_p - C_v}{(\partial V/\partial \tau)_p} dV = 0. \tag{1.63}$$

Отсюда, если ввести обозначение $C_p/C_v = \gamma$, имеем

$$d\tau + \frac{\gamma - 1}{(\partial V/\partial \tau)_p} dV = 0. \tag{1.64}$$

Это уравнение справедливо для любого тела: газа, жидкости или твердого тела.

---

*) Следует заметить, что выбор давления в качестве внешнего параметра, определяющего (вместе с температурой) состояние системы, возможен не всегда. Действительно, переход от переменной V к переменой p возможен (по известной теореме анализа об обратных функциях), только если $(\partial p/\partial V)_\tau \neq 0$. Поэтому в случаях, когда $(\partial p/\partial V)_\tau = 0$, давление и температура не определяют состояния системы. Примером этого служит равновесное излучение (см. задачу 2 к § 27), а также система из двух фаз в равновесии (например, жидкость и ее пар в точке кипения, когда давление не зависит от объема системы).

Рассмотрим теперь случай идеального газа. В этом случае:
1) $pV = R\tau$ (τ — температура в газовой шкале);
2) энергия не зависит от объема, а только от температуры, $E = E(\tau)$; значит, и $C_v = \partial E/\partial\tau = C_v(\tau)$ — функция только температуры.

Кроме того, пользуясь формулой Майера $C_p - C_v = R$, получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{d\tau}{\tau} + \frac{\gamma - 1}{V}\,dV = 0. \tag{1.65}$$

Чтобы его проинтегрировать, необходимо знать зависимость γ от τ ($\gamma = \gamma(\tau)$ — функция только τ). Для одноатомных газов $\gamma = 1{,}66$ и не зависит от τ. Для двухатомных газов (H_2, O_2, N_2) при комнатной температуре $\gamma = 1{,}4$ и с увеличением τ уменьшается.

Для упрощения интегрирования уравнения будем считать γ не зависящим от τ, что справедливо для малого изменения температуры. Тогда решение уравнения (1.65) даст

$$\tau V^{\gamma-1} = \text{const}. \tag{1.66}$$

Уравнение (1.66) обычно называют *уравнением адиабаты Пуассона*. Перейдя к другим переменным (p, τ или p, V), получим

$$p^{1-\gamma}\tau^{\gamma} = \text{const}, \quad pV^{\gamma} = \text{const}. \tag{1.67}$$

Для идеального газа при адиабатическом увеличении объема температура всегда понижается, что следует из уравнения (1.66) ($\gamma > 1$).

Как мы увидим ниже (§ 21), это же справедливо для жидкости, за исключением особых случаев [например, для воды в интервале 0—4 °C, когда $(\partial V/\partial\tau)_p < 0$].

Задачи

[1. Земная атмосфера нагревается в основном от контакта с земной поверхностью, поглощающей энергию солнечного излучения. Если температура воздуха достаточно быстро убывает с высотой, то нагретые массы воздуха будут подниматься вверх, адиабатически расширяясь из-за малой теплопроводности воздуха и охлаждаясь вследствие этого. В нижних слоях атмосферы (тропосфере) произойдет перемешивание (конвекция) воздуха, т. е. нарушение механической устойчивости атмосферы. Каково должно быть максимальное значение температурного градиента воздуха, чтобы атмосфера находилась в устойчивом механическом равновесии?

Решение. При механическом равновесии температура τ, плотность ρ и давление воздуха p зависят только от высоты h над земной поверхностью, причем $p = C\rho\tau$, где постоянная C от h не зависит. Поэтому при изменении h

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\tau}{\tau}.$$

Отсюда для равновесной плотности на высоте $h + dh$ находим

$$\rho(h + dh) = \rho(h) + d\rho = \rho + \frac{\rho}{p} dp - \rho \frac{d\tau}{\tau}. \qquad (а)$$

Допустим, что в силу каких-либо случайных возмущений какая-то малая масса воздуха переместилась с высоты h на высоту $h + dh$. Давление внутри переместившейся массы будет равно давлению окружающего воздуха, а потому ее плотность изменится. Из-за малой теплопроводности воздуха процесс перемещения можно считать адиабатическим, т. е. $p = \text{const}\ \rho^{\gamma}$. Отсюда для изменения плотности $d\rho^*$ переместившейся массы находим

$$\frac{dp}{p} = \gamma \frac{d\rho^*}{\rho},$$

а для самой плотности

$$\rho^*(h + dh) = \rho(h) + d\rho^* = \rho + \frac{1}{\gamma} \frac{\rho}{p} dp. \qquad (б)$$

Допустим, что $dh > 0$, $\rho^*(h + dh) > \rho(h + dh)$. Тогда сместившаяся масса воздуха, поскольку она тяжелее окружающего воздуха, вернется в исходное положение, т. е. равновесие будет устойчивым. При $dh > 0$ и $\rho^*\ (h + dh) < \rho(h + dh)$ сместившаяся масса воздуха, как менее легкая, чем окружающая среда, будет подниматься еще выше, т. е. равновесие будет неустойчивым. Из (а) и (б) находим условие устойчивости:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\rho}{p} dp \geqslant \frac{\rho}{p} dp - \rho \frac{d\tau}{\tau} \quad \text{при} \quad dh > 0. \qquad (в)$$

При механическом равновесии

$$\frac{dp}{dh} = -\rho g, \qquad (г)$$

где g — ускорение свободного падения. Исключив dp, найдем

$$\frac{d\tau}{dh} \geqslant -\frac{\tau}{p} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \rho g = -\frac{\tau}{p} \frac{C_p - C_V}{C_p} \rho g = -\frac{R\tau}{p} \frac{\rho g}{C_p},$$

или

$$\frac{\tau}{a} \frac{d\tau}{dh} \geqslant -\frac{g}{C_p}. \qquad (д)$$

Знаку равенства соответствует безразличное равновесие. Соответствующее ему расслоение атмосферы называется *адиабатическим*. Полагая для воздуха $C_p = 1$ эрг/(г·К), получим

$$\frac{d\tau}{dh} = -9{,}8 \ \text{К/км} \approx -10 \ \text{К/км}.$$

Фактически адиабатический градиент температуры по абсолютной величине несколько меньше, что объясняется, главным образом, конденсацией содержащихся в воздухе водяных паров при его расширении *).]

2. Показать, что для произвольной гомогенной (однородной) системы, находящейся под всесторонним одинаковым давлением, адиабатическая

*) См.: *Сивухин Д. В.* Термодинамика и молекулярная физика.— 2-е изд.— М.: Наука, 1979, § 121.— (Общий курс физики, т. II), где этот вопрос разобран подробно.

и изотермическая сжимаемости связаны соотношением

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{адиаб}} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau \frac{C_v}{C_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau \frac{1}{\gamma}.$$

Доказательство. По уравнению (1.64) имеем для адиабаты

$$d\tau + \frac{\gamma - 1}{(\partial V/\partial \tau)_p}\, dV = 0. \qquad \text{(а)}$$

Далее,

$$d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_V dp. \qquad \text{(б)}$$

Из (а) и (б) получаем

$$\gamma\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_p dV + \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_V dp = 0. \qquad \text{(в)}$$

С помощью тождества $(\partial\tau/\partial V)_p (\partial V/\partial p)_\tau (\partial p/\partial \tau)_V = -1$ непосредственно получаем требуемое соотношение:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{\text{адиаб}} = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\tau.$$

3. Стержень длины l растягивается силой P. Считая деформацию упругой (так что длина стержня является функцией P и температуры), показать, что изотермический и адиабатический коэффициенты удлинения $\frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial P}$ связаны соотношением

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_{\text{адиаб}} = \frac{C_l}{C_P}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_\tau,$$

где C_l и C_P — теплоемкости стержня при постоянной длине и постоянном растягивающем усилии соответственно.

Решение. Работа упругих сил стержня при удлинении на dl равна $-P\,dl$; поэтому первое начало термодинамики принимает вид

$$dQ = dE - P\,dl, \qquad \text{(а)}$$

где E — энергия стержня. Запишем (а) в переменных (l, τ) и в переменных (P, τ), введя обозначение $(\partial E/\partial l)_\tau - P \equiv \chi$:

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_l d\tau + \chi dl = \left\{\left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_l + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_P\right\} d\tau + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_\tau dP.$$

Отсюда по определению C_l и C_P имеем

$$C_l = \left(\frac{\partial E}{\partial \tau}\right)_l, \quad C_P = C_l + \chi\left(\frac{\partial l}{\partial \tau}\right)_P. \qquad \text{(б)}$$

Переписав (а) в переменных (P, l), получаем с помощью (б)

$$dQ = C_P\left(\frac{\partial \tau}{\partial l}\right)_P dl + C_l\left(\frac{\partial \tau}{\partial P}\right)_l dP.$$

Для адиабатического процесса $dQ = 0$, откуда

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_{\text{адиаб}} = -\frac{C_l}{C_P}\frac{(\partial \tau/\partial P)_l}{(\partial \tau/\partial l)_P} \equiv \frac{C_l}{C_P}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)$$

4. Стержень закручивается моментом M на угол φ. **Найти** отношение «крутильных жесткостей» стержня $\partial M/\partial\varphi$ при адиабатическом и изотермическом процессах.

Решение. Первое начало в этом случае записывается в форме

$$dQ = dE - M\,d\varphi.$$

Поэтому из результата предыдущей задачи заменой P на M и l на φ получаем

$$\left(\frac{\partial M}{\partial\varphi}\right)_{\text{адиаб}} = \frac{C_M}{C_\varphi}\left(\frac{\partial M}{\partial\varphi}\right)_\tau,$$

где C_M и C_φ — теплоемкости при постоянном моменте и постоянном угле закручивания соответственно, причем

$$C_M = C_\varphi + \left\{\left(\frac{\partial E}{\partial\varphi}\right)_\tau - M\right\}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}\right)_M.$$

Но $(\partial\varphi/\partial\tau)_{M=0} = 0$, так как незакрученный стержень при нагревании только расширяется, а не закручивается. Поэтому при $M \to 0$ имеем $C_M = C_\varphi$, а значит,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial\varphi}\right)_{\text{адиаб}} = \left(\frac{\partial M}{\partial\varphi}\right)_\tau.$$

5. Скорость c распространения продольных волн в упругой среде (струна, твердое тело, жидкость (газ) и т. д.) дается, как известно, формулой вида $c = \sqrt{k/\rho}$, где ρ — плотность, а k — должным образом выбранный коэффициент упругости (для жидкости k — величина, обратная сжимаемости $-\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\Big)$. Распространение звука в жидкости (газе) можно приближенно рассматривать как адиабатический процесс. Таким образом (как доказывается в гидродинамике), скорость распространения звука в жидкости (газе) $c = \sqrt{(\partial p/\partial\rho)_{\text{адиаб}}}$. Вычислить скорость звука в газе, считая уравнение состояния газа $p = p(V, \tau)$ и теплоемкости C_p и C_v заданными. Выразить внутреннюю энергию ε и энтальпию h единицы массы идеального одноатомного газа через скорость звука в нем, считая C_v и C_p не зависящими от температуры.

Решение. На основании термодинамического соотношения $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{адиаб}} = \frac{C_p}{C_v}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau$ (см. задачу 2), вводя молярный объем $V = M/\rho$ (M — молярная масса газа), получаем

$$c = V\sqrt{-\frac{C_p}{C_v M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\tau};$$

в частности, для идеального газа, т. е. при $pV = R\tau$,

$$c = \sqrt{\frac{C_p}{C_v}\frac{R\tau}{M}}.$$

Для одноатомного газа $\varepsilon = C_v T/M$ и $h = C_p T/M$ (в выражениях для ε и h опущены несущественные аддитивные постоянные). Вводя $\gamma = C_p/C_v$ и учитывая, что $C_p - C_v = R$, получим

$$\varepsilon = c^2/\gamma(\gamma - 1), \qquad h = c^2/(\gamma - 1).$$

§ 12. Применение первого начала к стационарному течению газа или жидкости. Процесс Джоуля — Томсона

Состояние движущегося газа или жидкости мы определяем заданием в каждой точке и в каждый момент времени вектора скорости $\mathbf{u}$, плотности ρ и температуры. Давление выражается через плотность и температуру.

Законы движения Ньютона дают три уравнения для этих функций. Уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{u}) = 0 \tag{1.68}$$

дает еще одно, четвертое уравнение, но неизвестных пять: u_x, u_y, u_z, ρ и τ. Пятое уравнение даст закон сохранения энергии. Таким образом, в механике непрерывной среды уравнение, выражающее закон сохранения энергии, является *независимым уравнением*, в то время как в механике точки (или системы точек) уравнение энергии — следствие уравнений движения Ньютона.

Рассмотрим частный случай стационарного течения жидкости или газа, т. е. случай, когда в каждой точке пространства состояние не меняется со временем. Будем считать, что теплоотдачей можно пренебречь, т. е. что процесс происходит адиабатически. Этот процесс не будет квазистатическим (обратимым) процессом, так как равновесие здесь нарушено, а потому выводы § 11 к этому случаю не относятся.

Линии тока в жидкости, поскольку движение стационарно, не изменяются с течением времени. Условие непрерывности стационарного потока состоит в том, что масса жидкости, протекающей через любые два сечения трубки тока, одинакова. Поэтому для любых двух сечений σ_1 и σ_2 имеем

$$\rho_1 \sigma_1 u_1 = \rho_2 \sigma_2 u_2 \tag{1.69}$$

или, вводя удельный объем v,

$$\frac{\sigma_1 u_1}{v_1} = \frac{\sigma_2 u_2}{v_2}. \tag{1.70}$$

Напишем уравнение, выражающее первое начало при адиабатическом течении. Энергия массы m жидкости (или газа) складывается из ее внутренней и кинетической энергий и равна

$$E = m(\varepsilon(v, \tau) + u^2/2), \tag{1.71}$$

где $\varepsilon(v, \tau)$ — удельная внутренняя энергия. Работа при движении — это работа сил давления на поверхности массы m (считаем, что нет силы тяжести и других внешних сил). Однако эта работа не равна $p\,dV$, так как давление меняется от точки к точке жидкости (и это существенно при движении).

Работа, совершаемая массой m за время dt, равна сумме работ давления на ограничивающих эту массу сечениях σ_1 и σ_2; эту работу можно записать в следующем виде:

$$dW = (p_2\sigma_2 u_2 - p_1\sigma_1 u_1)\,dt. \tag{1.72}$$

Для бесконечно малого элемента m имеем

$$p_2\sigma_2 u_2 - p_1\sigma_1 u_1 = dl\,\frac{\partial(p\sigma u)}{\partial l}, \tag{1.73}$$

где dl — длина отрезка линии тока, занятого массой m. В силу стационарности потока

$$\frac{d(p\sigma u)}{dt} = u\,\frac{\partial(p\sigma u)}{\partial l}, \tag{1.74}$$

где d/dt — производная по времени в точке, связанной с движущейся массой («субстанциональная производная»), а $\partial/\partial l$ — производная по линии тока (при постоянном t). Работу за время dt, следовательно, можно записать в виде

$$dW = \frac{dl\,dt}{u}\,\frac{d(p\sigma u)}{dt}. \tag{1.75}$$

Подставляя (1.75) в уравнение (1.13), справедливое для любого адиабатического процесса, и учитывая (1.71) и (1.69), получим

$$m\,\frac{d\left(\varepsilon + u^2/2\right)}{dt} + \frac{dl}{u}\,\frac{d(p\sigma u)}{dt} = 0. \tag{1.76}$$

Очевидно, что $m = \sigma\,dl/v$, поэтому получим

$$d(\varepsilon + u^2/2) + (v/\sigma u)d(p\sigma u) = 0. \tag{1.77}$$

Так как в силу (1.70) $d(\sigma u/v) = 0$, то имеем

$$d(p\sigma u) = d(pv\sigma u/v) = (\sigma u/v)d(pv), \tag{1.78}$$

$$d(\varepsilon + u^2/2 + pv) = 0. \tag{1.79}$$

Введем удельную энтальпию $h = H/m$; тогда (1.79) показывает, что по всей линии тока $d(h + u^2/2) = 0$. Если течение медленное, то u^2 мало, и при течении жидкости удельная энтальпия постоянна по всей линии тока:

$$h = \text{const}. \tag{1.80}$$

При выводе мы не учли работу сил внутреннего трения (вязкости), но, пренебрегая u^2, мы отбрасываем члены того же порядка, что и эта работа, ибо работа сил трения за единицу времени пропорциональна квадрату скорости.

Применим полученный результат к *опыту Джоуля — Томсона*. Цель опыта Джоуля состояла в том, чтобы доказать независимость энергии разреженного газа от его объема (*закон Джоуля*). Принципиально для этого можно использовать необратимое

адиабатическое расширение газа в вакуум. В этом случае энергия остается постоянной, поскольку работа не совершается. Если при таком расширении температура не изменится, то это значит, что энергия не зависит от объема, ибо $(\partial E/\partial\tau)d\tau + (\partial E/\partial V)dV = 0$, и если $d\tau = 0$, то

$$\frac{\partial E}{\partial V} = 0. \tag{1.81}$$

Но практически из-за большой теплоемкости сосуда с газом по сравнению с теплоемкостью самого газа результат опыта настолько неточен, что из него нельзя сделать никаких выводов. Поэтому для решения этого вопроса был использован рассмотренный нами выше случай *медленного адиабатического течения газа*. Медленность течения достигалась введением пористой пробки в трубку, по которой протекал газ. Такой процесс носит название *процесса Джоуля — Томсона*. На опыте определялись: температуры τ_1, τ_2 и давления p_1, p_2 по обе стороны пробки. Как было показано, при таком течении удельная энтальпия не меняется:

$$h(p_1,\ \tau_1) = h(p_2,\ \tau_2). \tag{1.82}$$

Считая $\Delta p = p_2 - p_1$ и $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ малыми, имеем

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \tau}\right)\Delta\tau + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)\Delta p = 0. \tag{1.83}$$

Таким образом, в процессе Джоуля — Томсона энтальпия h остается постоянной. Следовательно, можно сказать, что отношение $\Delta\tau/\Delta p$ в этом процессе равно производной $(\partial\tau/\partial p)_h$. Учитывая, что $\partial h/\partial\tau = c_p$, из (1.83) получаем

$$\Delta\tau = -\frac{\partial h/\partial p}{c_p}\Delta p. \tag{1.84}$$

Для газов, которые можно считать идеальными, было найдено из опыта, что $\Delta\tau = 0$ и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\tau = 0. \tag{1.85}$$

Отсюда вытекает независимость энергии идеального газа от его объема. Действительно, для газа, подчиняющегося уравнению состояния Клапейрона $pv = R\tau$ (здесь R отнесена к выбранной единице массы),

$$h = \varepsilon(v, \tau) + pv = \varepsilon(v, \tau) + R\tau, \tag{1.86}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_\tau = \frac{\partial \varepsilon(v, \tau)}{\partial V}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\tau, \tag{1.87}$$

причем $(\partial v/\partial p)_\tau \neq 0$, и из (1.85) следует, что

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\tau = 0. \tag{1.88}$$

Это и есть закон Джоуля: *энергия идеального газа зависит только от температуры.*

§ 13. Второе начало термодинамики. Формулировка основного принципа

Второе начало термодинамики представляет собой, в сущности, совокупность ряда положений, относящихся, во-первых, к состояниям равновесия и, во-вторых, к процессам, происходящим в физических системах. Исторически оно возникло из анализа работы тепловых машин (С. Карно, 1827 г.).

В качестве основного положения, из которого мы будем исходить, мы можем взять являющееся обобщением результатов опытных фактов утверждение «о невозможности вечного двигателя второго рода» в следующей форме.

Невозможно такое устройство, в результате действия которого производилась бы положительная работа только за счет охлаждения одного тела без каких-либо других изменений в телах.

Этим положением исключается, таким образом, возможность того, что тело или система тел совершает какой-либо процесс, в результате которого:

1) системой совершается положительная работа;

2) все тела, кроме одного, приходят в конце процесса в начальное состояние;

3) одно тело в результате процесса охлаждается, другими словами, либо отдает тепло, либо, что можно свести к тому же, температура его понижается без каких-либо других изменений состояния.

Для *термически однородной* системы (т. е. системы, все части которой имеют одинаковую температуру) из невозможности вечного двигателя второго рода вытекают следующие два важных следствия.

1. *Если система совершает круговой изотермический процесс и приходит в исходное состояние, то работа при этом не может быть положительной.*

Действительно, изотермический процесс можно провести так, что, помимо нашего тела (имеющего во всех точках одинаковую температуру), в нем участвует еще только одно тело — термостат с заданной температурой. Работа W при *круговом* процессе равна количеству тепла, полученному от термостата, поэтому если бы работа была положительной, то она совершалась бы за счет охлаждения одного тела — термостата, и мы имели бы «вечный двигатель второго рода». Если круговой процесс изотер-

мический и *обратимый*, то совершаемая работа равна нулю, $W = 0$, ибо теперь возможны прямой и обратный процессы, и если для одного из этих процессов работа W отрицательна, то для другого работа W должна быть положительна, что невозможно.

2. *Существуют такие состояния термически однородной системы, которые нельзя достичь, исходя из данного состояния, путем адиабатического процесса* *).

Действительно, если бы все состояния могли быть достигнуты адиабатическим путем, то можно было бы представить себе следующий цикл (круговой процесс).

Сначала система изотермически переводится из начального состояния 1 в такое состояние 2, что при этом система получает *положительное* количество тепла Q_{12} и совершает некоторую работу W_{12}. Потом система адиабатически приводится в первоначальное состояние 1 (что при сделанном предположении возможно). Работа при всем этом круговом процессе равна количеству тепла, полученному на изотермической его части:

$$Q_{12} = E_2 - E_1 + W_{12}. \tag{1.89}$$

Обозначая через W'_{21} работу при адиабатическом процессе, имеем

$$0 = E_1 - E_2 + W'_{21}, \tag{1.90}$$

так что работа для всего цикла равна

$$W = W_{12} + W'_{21} = Q_{12} > 0. \tag{1.91}$$

Если бы адиабатический переход в любое состояние был возможен, то при таком цикле совершалась бы положительная работа за счет только охлаждения одного тела, от которого система получила тепло в изотермической части цикла.

Сделанное ограничение сформулированных следствий случаем термически однородной системы существенно. Оно очевидно предполагает, что внутри системы нет адиабатических перегородок, при наличии которых даже в равновесном состоянии отделенные этими перегородками части системы могут иметь разные температуры. Легко убедиться, что при выводе обоих только что приведенных следствий предположение о термической однородности было использовано, иначе нельзя было бы говорить об изотермических процессах. Известны примеры термически неоднородных систем, для которых принцип адиабатической недостижимости не выполнен **). Таким образом, на термически неоднородные системы этот принцип не распространяется.

---

*) Формулировка этого положения была дана в работе: *Каратеодори К.*— Math. Ann., 1909, v. 67, p. 355.

**) См.: *Афанасьева-Эренфест Т. А.*— Ж. прикл. физ., 1928, т. 5, вып. 3-4, с. 3.

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИКА КВАЗИСТАТИЧЕСКИХ (ОБРАТИМЫХ) ПРОЦЕССОВ И СОСТОЯНИЙ РАВНОВЕСИЯ

§ 14. Обратимые изотермические процессы. Свободная энергия системы

Прежде чем перейти к выводу математической формулировки второго начала термодинамики для общего случая обратимых процессов, рассмотрим частный случай обратимых процессов — процессы изотермические. В этом случае для замкнутого процесса, в силу сказанного в предыдущем параграфе, работа равна нулю. Отсюда, если число внешних параметров больше одного, можно вывести некоторые следствия.

Если у системы только один внешний параметр (например, в случае расширения газа таким параметром является объем V), то работа равна

$$W = \int p(V, \tau)\, dV. \tag{2.1}$$

В этом случае очевидно, что при изотермическом процессе $\tau = \text{const}$ и входящий в формулу (2.1) интеграл для кругового процесса всегда равен нулю, так что мы не получим ничего нового, применяя второе начало. В общем же случае, когда число внешних параметров больше одного, работа равна

$$W = \int \sum_{i=1}^{n} A_i da_i, \tag{2.2}$$

где $A_i = A_i(a_1, \ldots, a_n, \tau)$.

Из равенства нулю работы вдоль замкнутого пути (при $\tau = \text{const}$) следует на основании общих теорем о криволинейных интегралах, что *работа при изотермическом квазистатическом процессе не зависит от пути перехода из одного состояния в другое* и что, следовательно, подынтегральное выражение — полный дифференциал некоторой однозначной функции от $a_1, \ldots, a_n$ (зависящей еще от входящей как параметр температуры τ). Мы можем,

таким образом, написать

$$dW = A_1 da_1 + \ldots + A_n da_n = -d\Psi(a_1, \ldots, a_n, \tau) = -\sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_i} da_i. \qquad (2.3)$$

Это равенство справедливо при постоянной температуре, так что $d\Psi$ есть дифференциал, взятый при $\tau = \text{const}$.

Функция состояния системы $\Psi(a_1, \ldots, a_n, \tau)$ называется *свободной энергией.*

Для изотермических процессов свободная энергия Ψ играет ту же роль, что и потенциальная энергия в механике.

Свободная энергия — потенциал сил для нашей системы. Заметим, что Ψ пока определена с точностью до аддитивной функции температуры, как видно из (2.3). Замена Ψ на $\Psi + f(\tau)$, где $f(\tau)$ — произвольная функция температуры, не нарушает равенства (2.3) ($d\tau = 0$).

Разберем некоторые примеры, разъясняющие физический смысл свободной энергии.

1. Деформация упругого твердого тела. Обычно говорят, что при этом работа равна убыли «потенциальной» энергии. Но необходимо указать, изотермически или адиабатически идет процесс. При адиабатическом процессе работа равна убыли *внутренней энергии тела.* При изотермическом процессе работа равна убыли *свободной энергии.* Если тепловые эффекты незначительны, естественно, что разница этих процессов неощутима.

В рассмотренном примере при изотермической деформации свободная энергия — это то, что обычно называют *энергией упругой деформации.*

2. Идеальный газ. В этом случае $p = R\tau/V$, где τ — температура в шкале идеального газа. Имеем

$$(d\Psi(V, \tau))_\tau = -p\,dV, \qquad (2.4)$$

так что

$$\frac{\partial \Psi}{\partial V} = -p = -\frac{R\tau}{V}; \qquad (2.5)$$

интегрируя, находим свободную энергию:

$$\Psi = -R\tau \ln V + f(\tau). \qquad (2.6)$$

Полная же энергия, или, что то же, внутренняя энергия, равна

$$E = \int C_v(\tau)\, d\tau. \qquad (2.7)$$

Для одноатомного газа ($C_v = \text{const}$) энергия

$$E = C_v\tau + \text{const} \qquad (2.8)$$

не зависит от объема (в отличие от свободной энергии Ψ). Мы видим, что в этом случае Ψ и E — совсем разные функции состояния.

3. Диэлектрик в электростатическом поле. Плотность энергии поля, как известно, равна $\varepsilon E^2/8\pi$. Вообще говоря,— это плотность *свободной энергии*. Действительно, диэлектрическая проницаемость ε зависит не только от плотности тела, но и от температуры. При выводе же выражения для энергии поля вычисляется работа, и при этом считается, что ε постоянна, тем самым предполагается, что вывод относится к изотермическому процессу. Поэтому в общем случае при ε, зависящей от температуры, $\varepsilon E^2/8\pi$ представляет собой плотность *свободной энергии*. Если ε не зависит от температуры, свободная и полная энергии электрического поля совпадают.

4. Энергия поверхностного натяжения капель. Эта энергия вычисляется также при изотермическом процессе. Работа при увеличении площади S поверхности капель равна

$$-\alpha\, dS = -d\Psi, \tag{2.9}$$

где поверхностное натяжение α есть функция температуры, так что $\Psi = \alpha S$ — свободная энергия.

Перейдем к общим формулам.

Уравнение (2.3) можно записать так:

$$A_1 da_1 + \ldots + A_n da_n = (-d\Psi)_\tau = \\ = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial a_1} da_1 + \ldots + \frac{\partial \Psi}{\partial a_n} da_n\right). \tag{2.10}$$

Так как $a_1, \ldots, a_n$ — независимые переменные, то

$$A_i = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_i}, \quad i = 1, \ldots, n. \tag{2.11}$$

Равенства (2.11) получены из уравнения (2.10), справедливого для изотермических процессов. Однако эти равенства связывают *частные* производные $\partial\Psi/\partial a_i$ (при постоянной τ) и обобщенные силы A_i и, очевидно, относятся уже не к процессу, а к любому *равновесному состоянию*, соответствующему определенным a_i и τ (равновесному потому, что они получены из рассмотрения *квазистатических процессов*).

Из (2.11) вытекает, что

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_k} = \frac{\partial A_k}{\partial a_i}. \tag{2.12}$$

Из этих соотношений можно вывести те же следствия, что выводятся и в механике из факта существования потенциальной энергии системы.

В качестве примера рассмотрим сначала механическую задачу. На частицу действует сила по закону Гука:

$$X = \alpha x + \beta y, \quad Y = \gamma x + \delta y, \tag{2.13}$$

где x, y — компоненты смещения частицы, X, Y — соответствующие компоненты силы, действующие на нее.

Из того, что упругая сила имеет потенциалы, вытекает, что $\beta = \gamma$. Действительно, в этом случае

$$X = -\frac{\partial \Pi}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial \Pi}{\partial y}, \tag{2.14}$$

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}. \tag{2.15}$$

Но

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \beta, \quad \frac{\partial Y}{\partial x} = \gamma, \tag{2.16}$$

так что

$$\beta = \gamma. \tag{2.17}$$

Это значит, что если при данном смещении по оси y возникает сила, имеющая определенную слагающую по оси x, то при таком же смещении по оси x возникает сила с той же слагающей по оси y.

Рассмотрим теперь с этой точки зрения *пьезоэлектрический эффект*, заключающийся в том, что при давлении на некоторые кристаллы, например кварц, их электрическая поляризация пропорциональна действующему механическому упругому напряжению.

Пусть E — напряженность электрического поля, σ — упругое напряжение, P — электрическая поляризация, γ — деформация, тогда мы можем написать

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E + \alpha\sigma. \tag{2.18}$$

Второй член (для пьезоэлектрического кристалла) дает зависимость поляризации от напряжения, первый член — обычную поляризацию, возникающую под влиянием электрического поля.

Для пьезоэлектрических кристаллов существует и обратное явление: при помещении их в электрическое поле в кристалле возникает деформация. Для слабых полей и напряжений можно принять линейную зависимость:

$$\gamma = \frac{\sigma}{M} + \beta E. \tag{2.19}$$

Здесь M — модуль упругости; первый член выражает закон Гука.

Работа при деформации и поляризации на единицу объема тела равна

$$-\sigma\, d\gamma - E\, dP = (d\Psi)_\tau. \tag{2.20}$$

К левой части этого уравнения прибавим и вычтем $\gamma\, d\sigma + P\, dE$, тогда получим

$$\gamma\, d\sigma + P\, dE = d(\Psi + \sigma\gamma + PE). \tag{2.21}$$

Отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_\sigma = \beta = \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)_E = \alpha. \tag{2.22}$$

Эта формула означает, что если $\alpha \neq 0$, т. е. если при напряжении в теле возникает поляризация — пьезоэффект, то и $\beta \neq 0$; значит, при помещении тела в электрическое поле в нем возникает деформация (*обратный пьезоэффект*).

§ 15. Математические теоремы об интегрирующем множителе линейных форм в полных дифференциалах

Для дальнейших выводов и формулировок полезно напомнить основные теоремы, касающиеся уравнений в полных дифференциалах. Доказательство их и подробности формулировок можно найти в соответствующих математических курсах, нужные же для наших рассуждений выводы мы дадим ниже.

Линейной формой в полных дифференциалах переменных $x_1, \ldots, x_m$ называется выражение вида

$$\omega_m = X_1\,dx_1 + \ldots + X_m\,dx_m, \tag{2.23}$$

где $X_i = X_i(x_1, \ldots, x_m)$ — функции переменных $x_1, \ldots, x_m$.

Как известно *), *интегрирующим множителем* выражения ω_m называется такая функция $\mu(x_1, \ldots, x_m)$, что $\mu\omega_m$ равно полному дифференциалу некоторой функции $\sigma(x_1, \ldots, x_m)$ переменных $x_1, \ldots, x_m$, т. е.

$$\mu(X_1\,dx_1 + \ldots + X_m\,dx_m) = d\sigma(x_1, \ldots, x_m). \tag{2.24}$$

Всякая функция вида $\mu_1 = \mu f(\sigma)$ тоже будет интегрирующим множителем. Если число переменных $m = 2$, то интегрирующий множитель всегда существует **). Если m больше двух, то выражение ω_m может иметь интегрирующий множитель, обращающий ω_m в полный дифференциал, а может и не иметь его. При $m = 3$ могут быть оба случая ***). Если выполнено равенство

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) = 0, \tag{2.25}$$

то интегрирующий множитель существует, если же это равенство не выполнено, то интегрирующего множителя нет. В первом случае уравнение

$$\omega_3 \equiv X_1\,dx_1 + X_2\,dx_2 + X_3\,dx_3 = 0 \tag{2.26}$$

путем умножения на интегрирующий множитель μ может быть приведено к форме

$$\mu(X_1\,dx_1 + X_2\,dx_2 + X_3\,dx_3) = d\sigma(x_1, x_2, x_3) = 0, \tag{2.27}$$

---

*) См., например: *Степанов В. В.* Курс дифференциальных уравнений.— 6-е изд.— М.: Гостехиздат, 1953, гл. II, § 3, гл. IX, § 2.

**) Там же, гл. II, § 3.

***) Там же, гл. IX, § 2.

и интеграл его имеет вид

$$\sigma(x_1, x_2, x_3) = \text{const.}$$

Таким образом, можно сказать, что в этом случае интегралы уравнения (2.26) — семейство поверхностей в пространстве x_1, x_2, x_3.

Если условие (2.25) не выполнено, то уравнение (2.26) интегрируется не одним, а двумя уравнениями, содержащими произвольную функцию, что соответствует линии в пространстве x_1, x_2, x_3.

В первом случае, когда интеграл уравнения (2.26) изображается поверхностью, не нарушая уравнения (2.26), можно переместиться из данной точки пространства (x_1, x_2, x_3) только в точки, лежащие на той же поверхности; точек же, не лежащих на ней, таким способом достичь нельзя.

Во втором случае, когда уравнение (2.26) интегрируется линией, можно распорядиться произвольной функцией, входящей в уравнение этой линии, и провести эту линию через две произвольные точки пространства. Таким образом, в этом случае из данной точки можно переместиться путем, удовлетворяющим условию $\omega_3 = 0$, в любую другую точку пространства.

Последняя альтернатива остается и при числе переменных, большем трех. Здесь также уравнение $\omega_m = 0$ либо имеет интегрирующий множитель, либо две любые точки пространства могут быть соединены кривой, удовлетворяющей уравнению $\omega_m = 0$.

§ 16. Основное уравнение термодинамики обратимых процессов

Как мы покажем в этом параграфе, второе начало термодинамики для обратимых процессов в термически однородной системе может быть сведено к следующим утверждениям.

1. *Количество тепла, полученное системой при любом обратимом процессе, всегда имеет интегрирующие множители.*

2. *Среди интегрирующих множителей выражения dQ имеется множитель, зависящий только от температуры системы.*

Если величину, обратную этому множителю, обозначить через $T = T(\tau)$, то эти утверждения можно выразить в виде равенства

$$dQ = T(\tau)\, dS(a_1, \ldots, a_n, \tau), \tag{2.28}$$

где $S = S(a_1, \ldots, a_n, \tau)$ — некоторая функция состояния нашей системы (поскольку процесс обратимый, т. е. квазистатический, так что на каждом его этапе имеет место термодинамическое равновесие, то состояние системы полностью определяется переменными $a_1, \ldots, a_n, \tau$).

Приступим к доказательству этих утверждений.

Количество тепла dQ, полученное системой при обратимом процессе, равно

$$dQ = dE + dW; \tag{2.29}$$

так как

$$dW = \sum A_i da_i, \tag{2.30}$$

то

$$dQ = \sum \left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i\right) da_i + \frac{\partial E}{\partial \tau} d\tau. \tag{2.31}$$

Воспользуемся теперь приведенными в § 14 результатами. Заметим, прежде всего, что выведенное там выражение (2.3) для работы

$$dW = -\sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_i} da_i \tag{2.32}$$

остается справедливым не только для изотермического, но и для *любого обратимого процесса.* Это следует, во-первых, из того, что выражение для работы для любого процесса не содержит дифференциала температуры и, во-вторых, из того, что (как было уже указано в § 14) равенства

$$A_i = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_i} \tag{2.33}$$

справедливы для любого равновесного состояния, а следовательно, и для каждого этапа любого обратимого процесса.

Таким образом, для любого квазистатического процесса работу можно записать в виде

$$dW = -d\Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} d\tau. \tag{2.34}$$

Здесь $d\Psi = \sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_i} da_i + \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} d\tau$ — полный дифференциал от $\Psi(a_i, \tau)$.

Как уже было замечено (§ 14), свободная энергия до сих пор была определена с точностью до аддитивной, пока произвольной, функции температуры.

В силу (2.34) выражение для количества тепла, полученного системой, можно записать в следующей форме:

$$dQ = dE + dW = d(E - \Psi) + \frac{\partial \Psi}{\sigma \tau} d\tau. \tag{2.35}$$

Введем обозначения

$$G = E - \Psi, \quad \sigma = -\frac{\partial \Psi}{\partial \tau}. \tag{2.36}$$

(Функцию G иногда называют «связанной энергией».) В этих обозначениях

$$dQ = dG - \sigma\, d\tau. \tag{2.37}$$

Выражение (2.31) для dQ содержит $n+1$ переменных: $a_1, \ldots, a_n, \tau$ (E и A_i являются их заданными функциями). Используя

следствие второго начала для изотермических процессов, мы преобразовали dQ к выражению (2.37), содержащему *только три* переменные: G, τ, σ. Теперь мы можем при дальнейших рассуждениях использовать свойства линейных форм в дифференциалах от трех переменных, которые более просты, чем свойства форм от $n+1$ переменных *).

Рассмотрим уравнение адиабаты

$$dG - \sigma\, d\tau = 0. \tag{2.38}$$

Возможны два случая.

Первый случай, когда G, σ и τ — независимые переменные. Тогда уравнение $dQ = 0$ интегрируется линией — двумя уравнениями. Действительно, положим (в силу независимости переменных это допустимо) $G = g(\tau)$, тогда по (2.38) $\sigma = g'(\tau)$. Это — уравнение линии в трехмерном пространстве переменных G, σ и τ. В данном случае принцип существования адиабатически недостижимых состояний нарушен. Чтобы понять это, воспользуемся графическим изображением на плоскости G, τ (рис. 2). Каждому состоянию системы соответствует точка (G, τ) с заданным направлением $\sigma = g'(\tau) = dG/d\tau$. Так как g — *произвольная* функция, то мы всегда можем провести линию на плоскости G, τ, проходящую через любые точки A и B в заданных направлениях. А это и значит, что мы можем из любого состояния (τ, G, σ) перейти в любое другое адиабатическим путем, соблюдая уравнение $dQ = 0$.

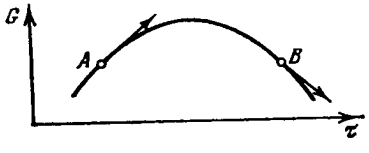


Рис. 2.

Рассмотрим поэтому второй возможный случай, когда одна из переменных — заданная функция двух других:

$$G = g(\sigma, \tau). \tag{2.39}$$

Тогда выражение для dQ сведется к выражению с двумя независимыми переменными:

$$dQ = \frac{\partial g(\sigma, \tau)}{\partial \sigma}\, d\sigma + \left[\frac{\partial g(\sigma, \tau)}{\partial \tau} - \sigma\right] d\tau. \tag{2.40}$$

Как мы знаем, в случае двух независимых переменных всегда существует интегрирующий множитель, так что можно найти та-

*) Это сведение задачи к трем переменным вовсе не является необходимым, оно только позволяет обойти применение упомянутой в конце § 15 теоремы об интегралах уравнений типа $\omega_{n+1} = 0$ для $n > 2$, доказательство которой редко приводится в математических курсах. Применение этой теоремы, как было указано в основной работе: *Каратеодори К.*— Math. Ann., 1909, v. 67, p. 355, сразу приводит к выводу о существовании интегрирующего множителя.

кую функцию μ, что $\mu\, dQ = d\eta$, или, полагая $\mu = 1/\Lambda$ (Λ — «интегрирующий делитель»), $dQ = \Lambda\, d\eta$ и $\eta = \eta(\sigma, \tau)$, $\Lambda = \Lambda(\sigma, \tau)$ — функции σ и τ. В этом случае уравнение адиабатического процесса интегрируется одним соотношением и имеет интеграл

$$\eta(\sigma, \tau) = C, \tag{2.41}$$

содержащий только произвольную постоянную C. Поэтому если мы имеем некоторое состояние, удовлетворяющее этому уравнению при определенном значении C, то адиабатически обратимым путем мы можем перейти только в те состояния, которые удовлетворяют условию (2.41) при том же значении C. В этом случае существуют адиабатически недостижимые состояния.

Мы показали пока: 1) что выражение для dQ имеет интегрирующий множитель; 2) что G, σ и τ связаны некоторым соотношением

$$G = g(\sigma, \tau), \tag{2.42}$$

которое, вводя значения G и σ, можно записать в виде

$$E - \Psi = g\left(-\frac{\partial \Psi}{\partial \tau}, \tau\right), \tag{2.43}$$

где g — неизвестная пока функция двух переменных σ и τ.

Переходим к доказательству второго утверждения. Докажем, что среди интегрирующих множителей выражения для количества тепла dQ есть один, зависящий только от температуры, притом являющийся *универсальной* функцией температуры *).

Для этого рассмотрим систему, состоящую из двух частей. Ее полная энергия E равна сумме энергий этих частей:

$$E = E_1 + E_2. \tag{2.44}$$

При этом, конечно, подразумевается, что энергия складывается аддитивно (энергия взаимодействия не учитывается). Свободная энергия системы тоже равна сумме свободных энергий ее частей, т. е. мы можем эту энергию считать аддитивной величиной. Действительно, изменение свободной энергии при постоянной температуре равно (отрицательной) работе системы, а работа, совершенная системой, равна сумме работ ее частей. Мы можем перенести это свойство и на саму свободную энергию, содержащую еще произвольную функцию температуры, если будем считать эту, пока совершенно произвольную, функцию величиной аддитивной. Таким образом, обозначая через Ψ, Ψ_1 и Ψ_2 свободные энергии системы и ее частей, имеем

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2. \tag{2.44'}$$

*) По идее приводимое здесь рассуждение эквивалентно выводу, данному впервые Н. Н. Шиллером (Отчеты физико-математического общества университета, Киев, 1897, с. 1), затем повторенному Каратеодори.

Дифференцируя по τ, получим

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\Psi = \frac{\partial}{\partial\tau}\Psi_1 + \frac{\partial}{\partial\tau}\Psi_2 \tag{2.45}$$

или, в наших обозначениях,

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2. \tag{2.46}$$

Отсюда следует, что величина $G = E - \Psi$ также является аддитивной величиной:

$$G = G_1 + G_2. \tag{2.47}$$

Запишем теперь для всей системы и для ее частей условие (2.42):

$$G = g(\sigma, \tau), \quad G_1 = g_1(\sigma_1, \tau), \quad G_2 = g_2(\sigma_2, \tau). \tag{2.48}$$

Из (2.48), а также из (2.47) и (2.46) получим

$$g(\sigma_1 + \sigma_2, \tau) = g_1(\sigma_1, \tau) + g_2(\sigma_2, \tau).$$

Чтобы найти решение этого функционального уравнения, продифференцируем его по σ_2 и σ_1, тогда получим (τ остается постоянным, и мы его опускаем в записи)

$$g'(\sigma_1 + \sigma_2) = g_2'(\sigma_2), \quad g'(\sigma_1 + \sigma_2) = g_1'(\sigma_1).$$

Таким образом, $g_2'(\sigma_2) = g_1'(\sigma_1)$. Но такое равенство может иметь место только тогда, когда производные g_2' и g_1' не зависят от σ_1 и σ_2, а значит,

$$g_1'(\sigma_1) = g_2'(\sigma_2) = g'(\sigma_1 + \sigma_2) = \alpha(\tau). \tag{2.49}$$

Итак, функция g' является функцией только температуры. Поскольку (2.49) можно записать для любых двух систем, то, следовательно, $\alpha(\tau)$ является *универсальной функцией* τ. Формула (2.49) содержит три уравнения, решив которые, получим

$$g_1(\sigma_1) = \alpha(\tau)\sigma_1 + \beta_1(\tau), \quad g_2(\sigma_2) = \alpha(\tau)\sigma_2 + \beta_2(\tau),$$
$$g(\sigma) = \alpha(\tau)\sigma + \beta(\tau). \tag{2.50}$$

Воспользовавшись тем, что $g = g_1 + g_2$, имеем

$$\alpha(\tau)(\sigma_1 + \sigma_2) + \beta(\tau) = \alpha(\tau)(\sigma_1 + \sigma_2) + \beta_1(\tau) + \beta_2(\tau).$$

Отсюда видно, что должно выполняться условие

$$\beta(\tau) = \beta_1(\tau) + \beta_2(\tau). \tag{2.50'}$$

Подставляя в (2.37) $\sigma = (G - \beta)/\alpha$ [согласно (2.48) и (2.50)], получим

$$dQ = dG - \sigma\, d\tau = dG - \frac{G - \beta}{\alpha}\, d\tau.$$

Это выражение (содержащее две переменные G и τ) имеет

интегрирующий делитель T, так что

$$\frac{1}{T}\left(dG - \frac{G-\beta}{\alpha}d\tau\right) = dS$$

и dS — полный дифференциал. Легко убедиться, что dS, действительно, будет полным дифференциалом, если $T = T(\tau)$ — *функция только* τ, причем

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\tau}{\alpha(\tau)}, \tag{2.51}$$

так что

$$T = C\exp\left\{\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{d\tau}{\alpha(\tau)}\right\}. \tag{2.52}$$

В самом деле, тогда

$$dS = \frac{dG}{T} - \frac{GdT}{T^2} + \beta(\tau)\frac{dT}{T^2}$$

и

$$S = \frac{G}{T} + \int \beta(\tau)\frac{dT}{T^2}. \tag{2.53}$$

Так как α — универсальная функция температуры τ, то и T — *универсальная* (т. е. одинаковая для всех тел) функция τ. Величина T называется температурой в *абсолютной термодинамической шкале Кельвина.*

Мы доказали, таким образом, что $1/T$ — интегрирующий множитель для dQ, так что

$$dQ = T\,dS. \tag{2.54}$$

При этом S — функция σ и τ, и поскольку $\sigma = -\partial\Psi/\partial\tau$ — функции $a_1, \ldots, a_n, \tau$, то S — функция состояния системы, т. е. функция внешних параметров a_i и температуры τ: $S = S(a_1, \ldots, a_n, \tau)$. Эта функция называется *энтропией тела.*

Итак, мы получаем следующий вывод.

Для обратимого процесса элементарное количество тепла dQ, полученное системой, равно абсолютной температуре T, умноженной на дифференциал энтропии.

Задача

Два идеальных газа с различными теплоемкостями C_{v1} и C_{v2}, взятые в количестве одного моля каждый, разделены аднабатическим скользящим поршнем. Показать, что для этой термически неоднородной системы (т. е. системы, части которой при равновесии имеют различные температуры) dQ не имеет интегрирующего множителя (пример Т. А. Афанасьевой-Эренфест).

Решение. Пользуясь уравнением состояния $pV = RT$ и имея в виду, что $p_1 = p_2$ (равновесие), получаем

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = C_{v1}dT_1 + pdV_1 + C_{v2}dT_2 + pdV_2 =$$
$$= (C_{v1} + R)dT_1 + (C_{v2} + R)dT_2 - (R/p)(T_1 + T_2)dp. \quad \text{(а)}$$

Применим к этой линейной дифференциальной форме условие существо-

вания интегрирующего множителя:

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2}-\frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right)+X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3}-\frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right)+X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1}-\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)=0, \tag{б}$$

где $x_1=T_1$, $x_2=T_2$, $x_3=p$, $X_1=C_{v1}+R$, $X_2=C_{v2}+R$, $X_3=-(R/p)(T_1+T_2)$. Легко видеть, что условие (б) не выполняется, так как левая часть (б) оказывается равной $(R/p)(C_{v2}-C_{v1})$, что по условию не равно нулю.

Этот пример показывает, что для систем, отдельные части которых благодаря наличию адиабатических перегородок при равновесии могут иметь разные температуры, dQ, вообще говоря, не имеет интегрирующего множителя.

§ 17. Энтропия. Равенство Клаузиуса. Следствия основного уравнения термодинамики обратимых процессов, относящиеся к равновесным состояниям

Мы ввели в предыдущем параграфе две новые функции состояния тела — *энтропию* и *абсолютную температуру*. Рассмотрим сначала энтропию и выведем следствия из ее существования. Полученное нами основное уравнение

$$dQ=T\,dS \tag{2.55}$$

можно более подробно записать так:

$$TdS=dE+\sum_{i=1}^{n}A_i\,da_i. \tag{2.56}$$

Это — наиболее общее математическое выражение второго начала для обратимых процессов. Интегрируя уравнение (2.56), получаем выражение для энтропии:

$$S-S_0=\int\frac{dQ}{T}=\int\frac{1}{T}\left(dE+\sum A_i\,da_i\right). \tag{2.57}$$

Постоянная S_0 не имеет физического смысла и зависит от выбора состояния, взятого за начальное. Таким образом, энтропия определена с точностью до произвольной постоянной.

Поскольку энергия E и внешние силы A_i для всех физически допустимых состояний являются однозначными, непрерывными и ограниченными функциями состояний, то для всех состояний (для которых $T\neq 0$) энтропия S — однозначная функция $a_1, \ldots, a_n, T$. Поэтому для всякого замкнутого обратимого процесса интеграл $\oint\frac{1}{T}\left(dE+\sum A_i da_i\right)$, как интеграл по замкнутому контуру от полного дифференциала однозначной функции, будет равен нулю. Таким образом, для замкнутого обратимого процесса

$$\oint\frac{dQ}{T}=0. \tag{2.58}$$

Это соотношение называется *равенством Клаузиуса.*

Обратимый адиабатический процесс — процесс изоэнтропический, совершающийся при постоянном значении энтропии тела. Действительно, из $dQ = 0$ вытекает, что $S(a, \tau) = \text{const}$. Это уравнение представляет поверхность в пространстве $n+1$ измерений с координатами $a_1, \ldots, a_n, \tau$ (рис. 3). Адиабатический обратимый процесс будет соответствовать движению изображающей точки по одной из таких поверхностей. Не нарушив адиабатичности, изображающая точка не может сойти с поверхности. Это — выражение существования адиабатически недостижимых состояний. Для обратимых адиабатических процессов недостижимы из данного состояния все состояния, не лежащие на той же изоэнтропической поверхности, что и данное.

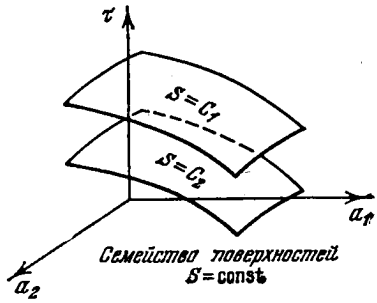


Рис. 3.

Из основного уравнения (2.56), относящегося к квазистатическим процессам, вытекает ряд соотношений, связывающих производные от энергии и внешних сил и относящихся к любому равновесному состоянию системы.

Рассмотрим простейшую систему (газ, жидкость), состояние которой определяется одним внешним параметром — объемом V и температурой T, которую будем измерять в абсолютной шкале Кельвина. В этом случае уравнение (2.56) имеет вид

$$dS = \frac{dE + pdV}{T} = \frac{1}{T}\frac{\partial E}{\partial T}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V} + p\right)dV. \qquad (2.59)$$

Это выражение есть полный дифференциал. Но условие, что выражение есть полный дифференциал, дает

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V} + p\right)\right] = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial E}{\partial T}\right), \qquad (2.60)$$

откуда получаем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \qquad (2.61)$$

Эта формула — основной результат применения второго начала к рассматриваемой простейшей системе для равновесных состояний.

Выведем аналогичные следствия для общего случая. Запишем условие того, что выражение для dS (2.56) есть полный дифференциал. Мы имеем

$$dS = \frac{1}{T}\left(\sum_i\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i\right)da_i + \frac{\partial E}{\partial T}dT\right)$$

и можем это выражение записать так:

$$dS = \sum_{i=1}^{n} X_i da_i + Y dT, \tag{2.62}$$

где

$$X_i = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i\right), \quad Y = \frac{1}{T}\frac{\partial E}{\partial T}. \tag{2.63}$$

Условие того, что (2.62) — полный дифференциал, даст, во-первых, n уравнений

$$\frac{\partial X_i}{\partial T} = \frac{\partial Y}{\partial a_i}, \quad i = 1, \ldots, n, \tag{2.64}$$

и, во-вторых, $n(n-1)/2$ уравнений

$$\frac{\partial X_i}{\partial a_k} = \frac{\partial X_k}{\partial a_i}, \quad i \neq k;\ i, k = 1, \ldots, n. \tag{2.65}$$

Уравнения (2.64) аналогичны уравнению (2.61) для случая одного внешнего параметра, а именно:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}\right)_T + A_i = T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right). \tag{2.66}$$

Из (2.65) следуют уравнения

$$\frac{\partial A_i}{\partial a_k} = \frac{\partial A_k}{\partial a_i}, \tag{2.67}$$

уже полученные в § 14.

В качестве простейшего примера на применение полученных общих формул рассмотрим их применение к идеальному газу и выведем выражение для энтропии идеального газа.

Для идеального газа имеем, во-первых, уравнение состояния:

$$pV = nR\tau,$$

где τ — температура в шкале идеального газа, n — число молей газа, R — газовая постоянная для одного моля, и, во-вторых, закон Джоуля:

$$E = n\varepsilon(T),$$

где $\varepsilon(T)$ — энергия одного моля газа.

Из (2.61) с учетом уравнения состояния (из которого следует $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}\frac{d\tau}{dT}$) и независимости энергии от объема (т. е. $\frac{\partial E}{\partial V} = 0$) получаем

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{dT}{T}.$$

Таким образом, можно положить $\tau_{\text{газ}} = T$ (ср. § 19).

Применяя (2.59), находим

$$dS = \frac{dE}{T} + p\frac{dV}{T} = \frac{\partial E}{\partial T}\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = nc_v\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V},$$

где c_v — теплоемкость одного моля. Таким образом,

$$S = n\int c_v\frac{dT}{T} + nR\ln V.$$

Если c_v можно считать постоянной (одноатомные газы), то

$$S = n(c_v\ln T + R\ln V) + \text{const}. \qquad (2.67')$$

Здесь постоянная интегрирования может еще зависеть от числа молей газа n.

Задачи

1. Найти энтропию газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса $(p + a/v^2)(v - b) = RT$, считая, что входящая в это уравнение температура T измеряется в шкале Кельвина.

Решение. Используя уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, находим

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v - b}.$$

Пользуясь (2.61), получаем

$$\frac{\partial^2 E}{\partial v\,\partial T} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = 0.$$

Таким образом, $C_v = \partial E/\partial T$ зависит только от T. Применяя (2.59), находим

$$dS = n\left\{c_v\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{(v-b)}\right\}, \qquad S = n\left\{\int c_v\frac{dT}{T} + R\ln(v-b)\right\} + \text{const}.$$

2. Найти энергию газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. Используя результаты предыдущей задачи, находим

$$\frac{\partial E}{\partial T} = nc_v(T), \quad \frac{\partial E}{\partial v} = n\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) = \frac{na}{v^2},$$

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T}\,dT + \frac{\partial E}{\partial v}\,dv = \left(c_v dT - \frac{a}{v^2}\,dv\right)n, \quad E = n\left\{\int c_v dT - \frac{a}{v}\right\}.$$

3. Предполагая электрическую поляризацию диэлектрика P известной из опыта как функцию поля E и температуры T, получить выражение для плотности энергии $U(E, T)$. Изменением удельного объема пренебречь.

Решение. Согласно второму началу для обратимого процесса $dQ = T\,dS$, где S — энтропия рассматриваемой единицы объема диэлектрика. На основании результата задачи 1 к § 9 получаем

$$T\,dS = dU - E\,dP.$$

[Напомним, что здесь под U понимается плотность энергии за вычетом плотности энергии электрического поля в вакууме $E^2/8\pi$, так что для полной плотности энергии получаем $U_{\text{полн}} = U + E^2/8\pi$.] Решая это уравнение относительно dS, считая независимыми переменными E и T и

используя условие существования полного дифференциала dS, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T = E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E, \qquad \text{(а)}$$

откуда

$$U(E, T) = \int_0^E \left\{E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\right\} dE + U(0, T),$$

где $U(0, T)$ — энергия диэлектрика в отсутствие электрического поля. Применим эту формулу к частному случаю, когда

$$P = \frac{\varepsilon(T) - 1}{4\pi} E$$

(ε — диэлектрическая проницаемость); получим

$$U_{\text{полн}} \equiv U + \frac{E^2}{8\pi} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}\left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) + U(0, T).$$

Если, как это приближенно правильно для дипольного газа, $\varepsilon - 1 = \text{const}/T$, то

$$U_{\text{полн}} = \frac{E^2}{8\pi} + U(0, T) \quad \text{или} \quad U = U(0, T),$$

т. е. плотность энергии в веществе диэлектрика U не зависит от поля.

4. Найти зависимость от электрического поля теплоемкостей при постоянном объеме и постоянной индукции D для 1 см^3 диэлектрика и для воды и вычислить (приближенно) разность теплоемкостей в поле 900 В/см и того же диэлектрика в отсутствие поля.

Для воды между 0 и 50 °С имеем (приближенно)

$$\varepsilon = 88{,}0 - 0{,}350\,(T - 273) + \beta(T - 273)^2,$$

причем $\beta < 3 \cdot 10^{-3}$.

Решение. Используя решение задач 1 к § 9 и 3 к § 17, имеем

$$dQ = dU_{\text{полн}} - \frac{E}{4\pi} dD,$$

$$U_{\text{полн}} = \frac{E^2}{8\pi}\left(\varepsilon + T\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) + U(0, T) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}\left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) + U(0, T)$$

(ε — диэлектрическая проницаемость),

$$C_{v,D} = \left(\frac{\partial U_{\text{полн}}}{\partial T}\right) = -\frac{D^2}{8\pi} T \frac{\partial^2 (1/\varepsilon)}{\partial T^2} + C_v,$$

где C_v — теплоемкость без поля, так что

$$C_{v,D} - C_v = -\frac{\varepsilon^2 E^2 T}{8\pi}\frac{\partial^2 (1/\varepsilon)}{\partial T^2} = \frac{E^2 T}{8\pi}\left\{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} - \frac{2}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2\right\}.$$

Поэтому

$$C_{v,D} - C_v \approx \frac{E^2 T}{8\pi} a,$$

где a — величина порядка 10^{-3}, так что при $T = 300$ К и $E = 900$ В/см $= 3$ СГСЭ

$$C_{v,D} - C_v \approx 10^{-1} \text{ эрг}/(\text{см}^3 \cdot \text{К}).$$

§ 18. Общие формулы, относящиеся к свободной энергии

Из формулы (2.53)

$$S = \frac{G}{T} + \int \beta(\tau)\frac{dT}{T^2} = \frac{E-\Psi}{T} + \int \beta \frac{dT}{T^2}$$

вытекает, что свободная энергия Ψ связана с энергией E и энтропией S равенством

$$\Psi = E - TS + T\int \beta(\tau)\frac{dT}{T^2}. \tag{2.68}$$

Теперь мы должны учесть, что свободная энергия Ψ была пока определена с точностью до произвольной аддитивной функции температуры (§ 14). Мы можем теперь распорядиться этим остающимся произволом и выбрать указанную произвольную функцию температуры так, чтобы последний, зависящий только от температуры член в (2.68), $T\int \beta(\tau)\frac{dT}{T^2}$, был бы равен нулю для всех T. Другими словами, мы можем положить β равным нулю. Тогда вместо (2.68) получим

$$\Psi = E - TS. \tag{2.69}$$

Это равенство мы и будем рассматривать теперь как окончательное определение свободной энергии. Из этого определения видно, что свободная энергия содержит произвольную линейную функцию температуры. Действительно, и в энергию E и в энтропию S входят произвольные аддитивные постоянные C_1 и C_2; значит, свободная энергия Ψ содержит член $C_1 + C_2T$. Вычислять свободную энергию системы обычно следует, пользуясь формулой (2.69); для этого нужно знать выражение для энергии и, кроме того, по формуле (2.57) найти энтропию.

Дифференцируя выражение (2.69), имеем

$$d\Psi = dE - T\,dS - S\,dT.$$

Подставляя сюда $T\,dS$ из определения энтропии (2.57), получим

$$d\Psi = -\sum A_i\,da_i - S\,dT. \tag{2.70}$$

Поскольку все a_i и T — независимые переменные, отсюда, во-первых, получаются выведенные уже раньше равенства (2.11):

$$A_i = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_i}, \tag{2.71}$$

связывающие частные производные от Ψ по внешним параметрам a_i (при постоянной T) с внешними силами A_i; во-вторых, получаем выражение энтропии через свободную энергию:

$$S = -\frac{\partial \Psi}{\partial T} \tag{2.72}$$

(производная $\partial\Psi/\partial T$ здесь берется при постоянных a_i). Из (2.69)

и (2.72) получаем выражение энергии через свободную энергию:

$$E = \Psi - T\frac{\partial \Psi}{\partial T}. \tag{2.73}$$

Это уравнение называется *уравнением Гиббса — Гельмгольца*. Из него, между прочим, вытекает, что если свободная энергия не зависит от температуры, то она совпадает с полной энергией.

Заметим, что формулы (2.72) и (2.73) сразу получаются также из (2.53) и (2.50), если там ввести $\sigma = -\partial\Psi/\partial\tau$, заменить τ на T согласно (2.51) и положить $\beta = 0$.

Как уже было указано в § 16, свободная энергия тела равна сумме свободных энергий его частей. Это утверждение справедливо до тех пор, пока можно пренебречь энергией взаимодействия отдельных частей системы, в частности, «поверхностной энергией» (ср. § 40). При этом условии оно сразу вытекает из определения свободной энергии (2.69), поскольку в этом случае энергия E равна сумме энергий частей, а энтропия S всегда равна сумме энтропий частей системы. (Это свойство энтропии уже было использовано при доказательстве ее существования, ср. формулы (2.58), (2.44′) и (2.50′).)

Применим общую формулу (2.69) к идеальному газу и найдем его свободную энергию. В этом случае имеем

$$E = n\varepsilon(T)$$

и

$$S = n\int c_v \frac{dT}{T} + nR\ln V + b,$$

где b — постоянная интегрирования. Эта постоянная интегрирования b не зависит от V и T, но может зависеть от массы газа, т. е. от числа молей n. Действительно, при выводе (2.67′) было использовано равенство (2.59) и переменными были V и T, а n рассматривалось как постоянный параметр. Чтобы определить зависимость b от n, воспользуемся тем, что энтропия тела всегда равна сумме энтропий его частей, и значит, при заданной температуре T и заданной плотности газа n/V энтропия S должна быть пропорциональна n. Для этого в выражение S введем молярный объем v; тогда $V = nv$ и

$$S = n\left(\int c_v \frac{dT}{T} + R\ln v\right) + nR\ln n + b.$$

Очевидно, что первый член, т. е. $n\left(\int c_v \frac{dT}{T} + R\ln v\right)$, уже удовлетворяет нужному требованию: при заданной плотности $1/v$ он пропорционален n. Поэтому и член $nR\ln n + b$ должен быть просто пропорционален n, так что можно положить

$$b + nR\ln n = n\beta,$$

где β — постоянная, уже не зависящая от n. Таким образом,

$$S = n\left(\int c_v \frac{dT}{T} + R \ln v + \beta\right). \qquad (2.73')$$

Подставляя $E = n\varepsilon(T) = n\int c_v dT$ и выражение (2.73′) в (2.69), получим выражение для свободной энергии идеального газа:

$$\Psi = E - TS = n\left\{\varepsilon(T) - T\int \frac{d\varepsilon(T)}{T} - RT\ln v - \beta T\right\} =$$
$$= n\left\{\int c_v dT - T\int \frac{c_v dT}{T} - RT\ln v - \beta T\right\}. \qquad (2.73'')$$

Нужно иметь в виду, что это выражение содержит две неопределенные постоянные: во-первых, β и, во-вторых, постоянную, входящую в энергию; мы не ввели ее явно, считая нижний предел в интеграле $\int c_v dT$ неопределенным.

Задачи

1. Найти свободную энергию газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Ответ.

$$\Psi = n\left\{\int c_v dT - T\int \frac{c_v}{T} dT - \frac{a}{v} - RT\ln(v-b) + C_1 T + C_2\right\}$$

2. Найти свободную энергию, внутреннюю энергию и энтропию твердого тела, подчиняющегося закону Гука, с упругими постоянными, зависящими от температуры.

Ответ. Для единицы объема

$$\Psi = \Psi_0(T) + \frac{M(T)}{2}\lambda^2,$$

где $M(T)$ — модуль упругости, λ — деформация;

$$E = E_0(T) + \frac{\lambda^2}{2}\left(M - T\frac{\partial M}{\partial T}\right), \quad S = S_0(T) - \frac{\lambda^2}{2}\frac{\partial M}{\partial T},$$

где $E_0 = \Psi_0 - T\,\partial\Psi_0/\partial T$, $S_0 = -\partial\Psi_0/\partial T$.

3. Вычислить работу обратимого изотермического расширения одного моля газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. Воспользовавшись выражением для свободной энергии газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса (задача 1), получим

$$W = \Psi_1 - \Psi_2 = n\left\{a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) + RT\ln\frac{v_2 - b}{v_1 - b}\right\},$$

где v_1 и v_2 — начальный и конечный молярные объемы.

§ 19. Абсолютная термодинамическая температурная шкала

Как мы видели, второе начало термодинамики приводит к возможности введения шкалы температуры, называемой *абсолютной термодинамической шкалой температуры* или *шкалой Кельвина*. Название «абсолютная» оправдывается тем, что эта шкала в принципе совершенно не связана с каким-либо выбранным термометрическим телом. Разберем свойства этой шкалы температур.

Абсолютная температура (мы всегда будем под этим понимать температуру в шкале Кельвина) не может менять знака, и мы можем всегда считать ее положительной. Это сразу видно из формулы (2.52), с помощью которой была введена абсолютная температура. Действительно, из этой формулы вытекает, что

$$\frac{T}{T_0} = \exp\left\{\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{d\tau}{\alpha(\tau)}\right\}. \tag{2.74}$$

Правая часть этого выражения — показательная функция, и поэтому она всегда — величина положительная. Следовательно, T и T_0 имеют одинаковые знаки. Если мы будем считать (что всегда возможно и не может влиять на физические результаты) произвольную постоянную T_0 положительной, то и T будет всегда положительной.

Кроме того, чтобы считать, что какая-нибудь шкала температуры — «правильная шкала», мы должны быть убеждены, что «более нагретым» телам соответствуют бо́льшие температуры. Этому (без дальнейшего бессодержательному) утверждению мы приписываем тот смысл (§ 7), что при повышении температуры энергия системы увеличивается. Такое утверждение, в силу рассуждений § 7, эквивалентно утверждению, что теплоемкость, измеренная в рассматриваемой шкале температур, есть положительная величина. Мы должны поэтому *принять*, что теплоемкости, измеренные в абсолютной шкале Кельвина, *положительны*, т. е. что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{a_i} > 0. \tag{2.75}$$

(В дальнейшем, говоря о теплоемкости, мы всегда будем иметь в виду теплоемкость в шкале Кельвина.) Заметим, что в рамках статистической термодинамики это требование выводится из ее общих основ.

Установим связь абсолютной шкалы температур с другими температурными шкалами, прежде всего со шкалой температуры идеального газа.

Пусть в качестве термометрического тела используется идеальный газ, т. е. тело, подчиняющееся, во-первых, закону Бойля — Мариотта и, во-вторых, закону Джоуля. Чтобы установить,

что выбранное нами тело подчиняется этим законам, нужно, очевидно, только уметь констатировать равенство температур. Иметь какую-нибудь шкалу для этого не нужно. Мы можем поэтому воспользоваться законом Бойля — Мариотта, состоящим в том, что при постоянной температуре произведение pV для определенной массы нашего газа постоянно, и определить температуру в шкале идеального газа $\tau_{\text{газ}}$ как величину, пропорциональную этому произведению, как обычно, по формуле

$$pV = R\tau_{\text{газ}}. \tag{2.76}$$

(Очевидно, что пропорциональность pV газовой температуре — не новый физический закон, а определение этой шкалы. Смысл же опытов Гей-Люссака по определению температурного коэффициента расширения газов состоит в сравнении шкал газового и ртутного термометров.)

Чтобы установить связь между этой температурой $\tau_{\text{газ}}$ в шкале идеального газа и абсолютной температурой T в шкале Кельвина, воспользуемся вытекающим из второго начала термодинамики уравнением

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{2.77}$$

По закону Джоуля

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\tau = 0, \tag{2.78}$$

и так как $(\partial E/\partial V)_T \equiv (\partial E/\partial V)_\tau$, то и

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{2.79}$$

Из закона Бойля — Мариотта следует, что

$$V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R\frac{d\tau_{\text{газ}}}{dT} \tag{2.80}$$

Подставляя (2.80), (2.79) и (2.76) в (2.77), получаем

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\tau_{\text{газ}}}{\tau_{\text{газ}}}, \tag{2.81}$$

откуда, интегрируя, находим

$$T = \tau_{\text{газ}}\,\text{const}. \tag{2.82}$$

Таким образом, абсолютная температура Кельвина совпадает, с точностью до постоянного множителя, с газовой. Постоянный множитель можно считать (что мы и примем) равным единице, если для обеих шкал взять один и тот же масштаб — градус Цельсия (т. е. считать, что точки замерзания и кипения воды при нормальном давлении отстоят на 100 °C) [8].

Итак, для осуществления термометра, дающего показания в абсолютной шкале Кельвина, можно воспользоваться газовым термометром. Однако принципиально для этого можно воспользоваться вообще *любым телом*. Это вытекает из формулы (2.77), которую (принимая во внимание, что $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial \tau}\frac{d\tau}{dT}$) можно преобразовать к следующей:

$$\frac{d\tau}{d\ln T} = \frac{\partial E/\partial V + p}{\partial p/\partial \tau}. \tag{2.83}$$

Все величины, входящие в правую часть этой формулы, могут быть в принципе измерены на опыте. При этом не требуется абсолютная шкала температуры; действительно, для измерения $\partial E/\partial V$ нужно только уметь констатировать постоянство температуры, величина же $\partial p/\partial \tau$ измеряется с помощью той произвольной шкалы температуры τ, которую мы как раз и хотим проградуировать по Кельвину. Из измерений этих величин мы по (2.83) получим величину $d\tau/d\ln T$, а интегрируя последнее выражение,— связь между τ и T.

Чтобы практически установить абсолютную шкалу температур, нужно прежде всего определить абсолютные температуры ряда основных точек (температуры кипения, плавления известных веществ и т. д.). С помощью этих точек градуируются термометры в абсолютной шкале. От 4 до 1500 К для этого пользуются газовыми термометрами (в области высоких температур используется водород и азот, в области низких — гелий). Вне указанного диапазона температур используются: а) оптический метод (в области высоких температур), основанный на законах излучения тел; б) зависимость магнитных свойств тела от температуры (в области $T < 4$ К).

§ 20. Цикл Карно

В истории термодинамики очень важную роль сыграло изучение свойств специального кругового процесса — *цикла Карно*.

Циклом Карно называется обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических частей (рис. 4). Такой цикл является одним из простейших мыслимых круговых процессов; во времена Карно (1827 г.) он являлся хорошей схемой описания работы применявшихся в то время тепловых машин (поршневые паровые машины). Однако значение теорем, относящихся к циклу Карно (которые мы выведем из полученных нами общих термодинамических уравнений), гораздо шире; именно, существенно, что цикл Карно, как рабочий цикл машины, обладает некоторыми оптимальными свойствами.

Для двух переменных V, τ цикл Карно изображен на рис. 4. Для случая, когда число внешних параметров больше двух, если

состояние системы изображать в пространстве с координатами $\tau, a_1, \ldots, a_n$, цикл Карно будет состоять из двух отрезков кривых на двух изотермических плоскостях $\tau = \tau_1$ и $\tau = \tau_2$ и двух отрезков кривых (адиабат), лежащих на двух изоэнтропических поверхностях и соединяющих попарно концы отрезков изотерм (случай двух внешних параметров; см. рис. 5).

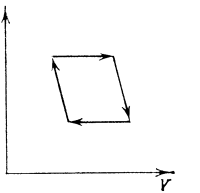


Рис. 4.

Коэффициентом полезного действия цикла называется величина

$$\eta = \frac{W}{Q_2}, \tag{2.84}$$

где W — работа, совершенная системой за полный цикл, и Q_2 — количество тепла, полученное системой (сумма положительных значений dQ). Для цикла Карно Q_2 — количество тепла, полученное системой на изотерме $\tau = \tau_2$ (мы считаем, что $\tau_2 > \tau_1$).

Найдем значение коэффициента полезного действия цикла Карно. Для этого воспользуемся равенством Клаузиуса

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \tag{2.85}$$

Для цикла Карно интеграл разобьется на четыре части по двум изотермам и двум адиабатам. Так как на адиабатах $dQ = 0$, то останутся два интеграла по изотермам, где $T = \text{const}$, так что получим

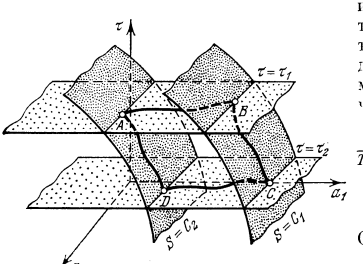


Рис. 5.

$$\frac{1}{T_1}\int_1 dQ + \frac{1}{T_2}\int_2 dQ = 0, \qquad T_2 > T_1. \tag{2.86}$$

Обозначим через $Q_2 = \int_2 dQ$ количество тепла, полученное при температуре T_2; количество тепла, отданное системой при T_1, обозначим через $Q_1 = -\int_1 dQ$. Таким образом,

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{2.87}$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \tag{2.88}$$

и так как $W = Q_2 - Q_1$, то

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \tag{2.89}$$

Из этой формулы сразу же следуют *теоремы Карно*: *коэффициент полезного действия цикла Карно зависит только от температур нагревателя и холодильника, не зависит от способа осуществления цикла Карно, в частности, не зависит от примененного рабочего вещества, и дается формулой (2.89).*

Равенство (2.88) показывает, что отношение абсолютных температур двух тел равно отношению полученного и отданного этими телами количества тепла, если эти тела использовать как холодильник и нагреватель цикла Карно. Это свойство может служить простым определением абсолютной температуры Кельвина.

Применяя равенство Клаузиуса, можно доказать следующую теорему.

Если имеем какой-либо произвольный обратимый цикл и максимальная температура системы при цикле, когда она получает тепло, равна (в абсолютной шкале) $T_{\max}$, а минимальная температура отдачи тепла равна $T_{\min}$, то коэффициент полезного действия η этого цикла меньше, чем коэффициент полезного действия цикла Карно, работающего между температурами $T_{\max}$ и $T_{\min}$:

$$\eta < \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}. \tag{2.90}$$

Доказательство. Коэффициент полезного действия рассматриваемого цикла равен

$$\eta = \frac{W}{Q_P}, \quad \text{где} \quad Q_P = \int\limits_P dQ = \int\limits_P |dQ|,$$

причем значок P обозначает, что интеграл берется по тем участкам цикла, для которых $dQ > 0$.

Работа W за цикл равна (значок N указывает, что интеграл берется по тем частям цикла, для которых $dQ < 0$)

$$W = \int dQ = \int\limits_P dQ + \int\limits_N dQ = Q_P - \int\limits_N |dQ| = Q_P - Q_N. \tag{2.91}$$

Равенство Клаузиуса можно записать так:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int\limits_P \frac{dQ}{T} + \int\limits_N \frac{dQ}{T} = \int\limits_P \frac{|dQ|}{T} - \int\limits_N \frac{|dQ|}{T} = 0, \tag{2.92}$$

но

$$\int_P \frac{|dQ|}{T} \geqslant \frac{\int_P |dQ|}{T_{\max}} = \frac{Q_P}{T_{\max}}, \quad \int_N \frac{|dQ|}{T_{\min}} \leqslant \frac{\int_N |dQ|}{T_{\min}} = \frac{Q_N}{T_{\min}}, \tag{2.93}$$

где $T_{\max}$ — максимальная температура «положительной» части P цикла, $T_{\min}$ — минимальная температура «отрицательной» части N цикла. Таким образом, из (2.91) и (2.93) получаем

$$\begin{gathered} \frac{Q_P}{T_{\max}} \leqslant \frac{Q_N}{T_{\min}}, \quad \frac{Q_N}{Q_P} \geqslant \frac{T_{\min}}{T_{\max}}, \\ \eta = \frac{W}{Q_P} = \frac{Q_P - Q_N}{Q_P} = 1 - \frac{Q_N}{Q_P} \leqslant \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}, \end{gathered} \tag{2.94}$$

т. е. теорема доказана.

§ 21. Следствия второго начала, касающиеся обратимых процессов расширения и нагревания газа или жидкости

Применим вытекающее из второго начала равенство (2.61) для преобразования выражения (1.49) количества тепла, получаемого газом или жидкостью при обратимом расширении и нагревании:

$$dQ = dE + p\,dV = C_v\,dT \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial V} + p\right) dV. \tag{2.95}$$

Заменяя согласно (2.61) $\partial E/\partial V + p$ на $T\,\partial p/\partial T$, получим

$$dQ = C_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \tag{2.96}$$

Пользуясь уравнением (2.61), мы можем также преобразовать формулы, связывающие теплоемкости C_p и C_v такого тела. Применяя первое начало термодинамики, мы вывели соотношение (1.53):

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.97}$$

Применяя теперь формулу (2.61), получим

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{2.98}$$

Эту формулу можно еще преобразовать, если воспользоваться

тождеством *)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1. \tag{2.99}$$

Тогда получим

$$C_p - C_v = -T\frac{(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{VT\alpha^2}{\beta}. \tag{2.100}$$

Здесь введены обозначения

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

α — *температурный коэффициент объемного расширения*, β — *изотермическая сжимаемость*. Учтем, как это будет показано ниже (§ 35), что всегда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0. \tag{2.101}$$

Таким образом, всегда

$$C_p \geqslant C_v. \tag{2.102}$$

Формула (2.100) позволяет пересчитывать теплоемкость C_p на C_v (и обратно), ибо в правой части формулы стоят измеряемые на опыте величины, которые приводятся в таблицах физических констант.

Приведем следствия, вытекающие из формулы (2.61), для обратимого адиабатического процесса.

На основании (2.96) можем записать уравнение адиабаты $dQ = 0$ в следующей форме:

$$C_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = 0. \tag{2.103}$$

При расширении газа на dV приращение температуры равно

$$dT = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V}{C_v} dV. \tag{2.104}$$

Так как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\alpha}{\beta}, \tag{2.105}$$

*) Это тождество получается, если из тождеств

$$dp = (\partial p/\partial V)_T dV + (\partial p/\partial T)_V dT,$$
$$dV = (\partial V/\partial T)_p dT + (\partial V/\partial p)_T dp,$$
$$dT = (\partial T/\partial p)_V dp + (\partial T/\partial V)_p dV$$

исключить dp, dV и dT.

[Проще можно поступить так. Положить, например в первом из этих равенств, $dp = 0$ и поделить его на dT. Тогда будет $dV/dT = (\partial V/\partial T)_p = (\partial T/\partial V)_p^{-1}$.]

то

$$dT = -\frac{T\alpha}{\beta C_v}\,dV. \tag{2.106}$$

Таким образом, знак изменения температуры при адиабатическом сжатии совпадает со знаком температурного коэффициента расширения. Для воды при 4 °С α меняет знак (между 0 и 4 °С α — отрицательно), так что в этом промежутке температур вода при сжатии охлаждается, а не нагревается, как это обычно имеет место для газов и жидкостей.

Используя обратимый адиабатический процесс и применяя формулу (2.103), мы можем получить способ градуировки температуры по шкале Кельвина. Если τ — температура в некоторой произвольной шкале, то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V \frac{d\tau}{dT}, \tag{2.107}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \widetilde{C}_v \frac{d\tau}{dT}, \tag{2.108}$$

где $\widetilde{C}_v = (\partial E/\partial\tau)_V$. Из (2.103) получим

$$\frac{dT}{T} = -\frac{(\partial p/\partial\tau)_V}{\widetilde{C}_v}\,dV. \tag{2.109}$$

Величины, входящие в правую часть этой формулы, определяются экспериментально; при этом температура определяется в шкале τ. Кроме того, экспериментально определяется изменение температуры $d\tau$ (в шкале τ), получающееся при адиабатическом изменении объема на dV. Соответствующая этому изменению $d\tau$ величина dT/T дается формулой (2.109).

Задачи

1. Может ли для воды выполняться равенство $C_p = C_v$?

Ответ. Да, при 4 °С.

Указание. Воспользоваться соотношением $C_p - C_v = T\alpha^2 v/\beta$.

2. Вычислить для тела, подчиняющегося уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, разность $C_p - C_v$. Для разреженного газа, подчиняющегося этому уравнению состояния, выразить искомую разность через p и T.

Решение. Используя равенства (2.98), (2.99), имеем

$$C_p - C_v = -T\frac{(\partial p/\partial T)_v^2}{(\partial p/\partial v)_T},$$

и из уравнения состояния в форме

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

находим производные

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}.$$

Отсюда получаем

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - 2a(v-b)^2/v^3RT}.$$

Для разреженного газа, пренебрегая степенями $1/v$ выше первой, получим

$$C_p - C_v = R(1 + 2ap/R^2T^2).$$

Вывести зависимость между C_p, температурным коэффициентом объемного расширения $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ и так называемым «адиабатическим температурным коэффициентом» $\chi = (\partial T/\partial p)_S$ (последний определяется по охлаждению при обратимом адиабатическом расширении).

Решение. Сравнивая величины $(\partial T/\partial p)_S$, $(\partial V/\partial T)_p$ и $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$, видим, что удобно преобразовать первую из них к тем же переменным, что и остальные две, т. е. к T, p. С помощью тождества $(\partial T/\partial p)_S(\partial p/\partial S)_T \times (\partial S/\partial T)_p = -1$ получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial p)_T}{(\partial S/\partial T)_p} = -\frac{T(\partial S/\partial p)_T}{C_p}.$$

Условие существования полного дифференциала $d\Phi = -S\,dT + V\,dp$, т. е. $-(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p$, окончательно дает

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{TV\alpha}{C_p}.$$

4. Найти изменение энтропии тела при расширении его при постоянном давлении.

Решение. Имеем

$$(dS)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV.$$

Учитывая, что $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p$, $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha$ (α — температурный коэффициент объемного расширения), получим

$$(dS)_p = \frac{C_p}{TV\alpha}\,dV.$$

Знак этого выражения зависит от знака α.

[5. Вычислить тепло, поглощаемое при квазистатическом изотермическом растяжении твердым упругим стержнем с модулем Юнга M, зависящим от температуры.

Решение.

$$dQ = \sigma F\,dl,$$

где l — длина стержня, σ — напряжение, F — площадь поперечного сечения стержня. При изотермическом растяжении

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T - \sigma F\right] dl.$$

На основании формулы (2.66)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T = -T\frac{\partial}{\partial T}(\sigma F) + \sigma F,$$

так что, пренебрегая изменением поперечного сечения с температурой,

имеем

$$dQ = -TF\frac{\partial\sigma}{\partial T}dl.$$

По определению модуля Юнга $\sigma = M\lambda$, где λ — относительное удлинение стержня, вызванное напряжением σ. Следовательно,

$$dQ = -TF\frac{\partial M}{\partial T}\lambda\, dl.$$

Подставляя сюда $\lambda = (l - l_0)/l_0$, где l_0 — начальная длина стержня, и интегрируя, получим

$$Q = -TF\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_l\frac{(l-l_0)^2}{2l_0} = -\frac{1}{2}TFl_0\lambda^2.$$

Мы не учитывали сокращение поперечных размеров стержня, определяемое коэффициентом Пуассона. Однако такой учет вносил бы в предыдущую формулу поправку высшего порядка малости, которая при принятой точности расчета не должна учитываться.

6. Вычислить для того же стержня изменение температуры при адиабатическом растяжении.

Ответ.

$$\Delta T = \frac{1}{2}TF\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_l\frac{(l-l_0)^2}{l_0} = \frac{1}{2}TFl_0\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_l\lambda^2.$$

7. Вычислить для того же стержня теплоемкость C_λ при постоянном относительном удлинении $\lambda = \Delta l/l_0$ и теплоемкость C_σ при постоянном напряжении.

Ответ.

$$C_\lambda = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\lambda, \quad C_\sigma - C_\lambda = -Tl_0\lambda F\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_\sigma\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_\lambda.$$

8. Вычислить тепловой эффект изотермической поляризации (при возрастании поля от 0 до E) единицы объема диэлектрика, пренебрегая изменением удельного объема и предполагая, что

$$P = \frac{\varepsilon(T) - 1}{4\pi}E.$$

Решение. Запишем $dQ = dU - E\,dP$ (ср. задачу 1 к § 9) в переменных (E, T) (формула (а) задачи 3 к § 17); это непосредственно дает

$$dQ = T(\partial P/\partial T)_E\, dE.$$

Полагая в этом, наиболее общем соотношении $P = \dfrac{\varepsilon - 1}{4\pi}E$ и интегрируя по E от 0 до E, получим

$$Q = \frac{E^2}{8\pi}T\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}.$$

Мы видим, что при $d\varepsilon/dT < 0$ диэлектрик, подвергаемый изотермической поляризации, выделяет тепло. В частном случае, когда $\varepsilon - 1 = \text{const}/T$, имеем

$$Q = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi}E^2 = -\frac{1}{2}PE.$$

9. Для диэлектрика в электрическом поле вычислить разность теплоемкостей C_E при постоянной напряженности E и C_D при постоянной индукции D. Объем в обоих случаях постоянен. (C_E дает тепломкость диэлект-

рика, помещенного в конденсатор при включении его в цепь элемента с постоянной э. д. с., C_D — теплоемкость при разомкнутом конденсаторе, когда заряд на обкладках постоянен.)

Решение. Записав dQ в переменных (D, T), имеем для единицы объема

$$dQ = dU_{\text{полн}} - \frac{E}{4\pi}\,dD, \quad C_D = \left(\frac{\partial U_{\text{полн}}}{\partial T}\right)_D,$$

$$C_E = \left(\frac{\partial U_{\text{полн}}}{\partial T}\right)_D + \left[\left(\frac{\partial U_{\text{полн}}}{\partial D}\right)_T - \frac{E}{4\pi}\right]\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E.$$

По (2.66), полагая там $a = D$, $A = -E/4\pi$, получаем

$$\frac{\partial U_{\text{полн}}}{\partial D} - \frac{E}{4\pi} = -\frac{T}{4\pi}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D.$$

Учитывая, что $D = \varepsilon(T)E$, имеем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D = \frac{D\partial\,(1/\varepsilon)}{\partial T} = -\frac{E}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = E\,\frac{\partial \varepsilon}{\partial T},$$

так что

$$C_E - C_D = \frac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2.$$

10. Твердая штанга (массой которой пренебрегаем) длины l с грузом массы m на одном конце свободно вращается вокруг оси, проходящей через другой конец перпендикулярно штанге. Система получает тепло q в единицу времени. Найти зависимость ее угловой скорости ω, длины штанги l и температуры T от времени t. Заданы следующие величины: теплоемкости штанги C_l и C_σ (при постоянной длине и постоянном натяжении), температурный коэффициент линейного расширения α, модуль упругости M, сечение штанги S.

Решение. Энергия системы складывается из внутренней энергии штанги $E_{\text{вн}}(l, T)$ и кинетической энергии груза $ml^2\omega^2/2$, поэтому первое начало принимает вид

$$q\,dt \equiv dQ = d[E_{\text{вн}}(l, T) + ml^2\omega^2/2]. \qquad \text{(а)}$$

По закону сохранения момента импульса

$$l^2\omega = \text{const} \quad \text{или} \quad \frac{2\,dl}{l} + \frac{d\omega}{\omega} = 0. \qquad \text{(б)}$$

С помощью (б), а также вводя центробежную силу $\sigma S = m\omega^2 l$ и теплоемкость $C_l = (\partial E_{\text{вн}}/\partial T)_l$, перепишем (а) в виде

$$dQ = \left\{\left(\frac{\partial E_{\text{вн}}}{\partial l}\right)_T - \sigma S\right\} dl + C_l dT. \qquad \text{(в)}$$

С помощью второго начала (существование полного дифференциала dQ/T) непосредственно получаем

$$\left(\frac{\partial E_{\text{вн}}}{\partial l}\right)_T - \sigma S = -TS\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_l. \qquad \text{(г)}$$

Находим из тождества $(\partial\sigma/\partial T)_l(\partial T/\partial l)_\sigma(\partial l/\partial\sigma)_T = -1$ величину $(\partial\sigma/\partial T)_l$ и, используя определения $\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\sigma$, $\frac{1}{M} = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial \sigma}\right)_T$, получаем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_l = -\frac{\alpha M}{S}. \qquad \text{(д)}$$

Из первого начала, записанного в переменных (T, σ), имеем

$$C_\sigma \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_\sigma = C_l + \left\{\left(\frac{\partial E_{\text{вн}}}{\partial l}\right)_T - \sigma S\right\} l\alpha,$$

т. е. на основании (г) и (д)

$$C_\sigma = C_l + TM\alpha^2 lS. \qquad (е)$$

Из трех уравнений с четырьмя неизвестными dT, $d\sigma$, dl, $d\omega$:

$$2\frac{dl}{l} + \frac{d\omega}{\omega} = 0, \quad d\sigma = \frac{m}{S}\, d(\omega^2 l),$$

$$dl = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_\sigma dT + \left(\frac{\partial l}{\partial \sigma}\right)_T d\sigma = l\alpha\, dT + \frac{lS}{M}\, d\sigma,$$

получаем

$$dl(1 + 3m\omega^2 l/MS) = l\alpha\, dT. \qquad (ж)$$

Преобразовав (в) по формулам (г) — (ж), окончательно получаем

$$dT = \left(C_l + \frac{\alpha^2 TMlS}{1 + 3m\omega^2 l/MS}\right)^{-1} q\, dt = \left(C_\sigma - \frac{3(\alpha\omega l)^2 mT}{1 + 3m\omega^2 l/MS}\right)^{-1} q\, dt, \qquad (з)$$

$$dl = \left[(1 + 3m\omega^2 l/MS) C_l + \alpha^2 TMlS\right]^{-1} ql\alpha\, dt =$$

$$= \left[(1 + 3m\omega^2 l/MS) C_\sigma - 3(\alpha\omega l)^2 mT\right]^{-1} ql\alpha\, dt, \qquad (и)$$

$$d\omega/\omega = -\left[(1 + 3m\omega^2 l/MS) C_l + \alpha^2 TMlS\right]^{-1} 2\alpha q\, dt =$$

$$= -\left[(1 + 3m\omega^2 l/MS) C_\sigma - 3(\alpha\omega l)^2 mT\right]^{-1} 2\alpha q\, dt. \qquad (к)$$

Заметим, что в предельном случае $\omega \to 0$ теплоемкость штанги dQ/dT стремится, как и должно быть, к C_σ. В предельном случае $\omega \to \infty$ теплоемкость стремится к C_l.

§ 22. Связь эффекта Джоуля — Томсона с уравнением состояния. Применение этого эффекта для охлаждения газов

Охлаждение, получающееся при адиабатическом обратимом расширении газа, используется для получения *низких температур* (машина Капицы). Этот способ годится и для идеального газа. Однако до сих пор одним из основных способов получения низких температур является использование небольших изменений температуры при процессе Джоуля — Томсона (§ 12), которые получаются из-за неидеальности газа.

Процесс Джоуля — Томсона является адиабатическим необратимым процессом. Как было показано в § 12, изменение температуры ΔT, получающееся при процессе Джоуля — Томсона при перепаде давления Δp, дается выражением

$$\Delta T = -\frac{(\partial h/\partial p)_T}{c_p}\Delta p. \qquad (2.110)$$

Для преобразования этого выражения воспользуемся формулой (2.61), которую запишем в переменных T и p; при этом

удобно пользоваться энтальпией (тепловой функцией). Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial (H - pV)}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \\ = \left(\frac{\partial H}{\partial p} - V\right)\frac{\partial p}{\partial V} - p \qquad (2.111)$$

и что в силу (2.99)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad (2.112)$$

после подстановки этих выражений в (2.61) получим

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (2.113)$$

Заметим, что это уравнение можно написать сразу, если воспользоваться общим уравнением (2.66):

$$\frac{\partial E^*}{\partial a} + A = T\frac{\partial A}{\partial T}. \qquad (2.114)$$

Для этого в согласии с § 10 надо положить $a = p$, $A = -V$ и учесть, что энергия E^* включает теперь потенциальную энергию груза и равна энтальпии H.

Заменяя в (2.110) производную $(\partial h/\partial p)_T$ от энтальпии единицы массы согласно (2.113) на $v - T(\partial v/\partial T)_p$, для изменения температуры при процессе Джоуля получаем

$$\Delta T = \frac{T(\partial v/\partial T)_p - v}{c_p}\Delta p = \frac{T^2}{c_p}\left[\frac{\partial (v/T)}{\partial T}\right]_p \Delta p. \qquad (2.115)$$

Очевидно, что если справедливо уравнение состояния $pv = RT$, то $v/T = R/p$ и $\left(\frac{\partial (v/T)}{\partial T}\right)_p = 0$, т. е. для идеального газа в опыте Джоуля — Томсона $\Delta T = 0$. Для неидеального газа процесс Джоуля — Томсона дает либо понижение, либо повышение температуры. Для водорода при комнатной температуре $\frac{\partial (v/T)}{\partial T} < 0$, и получается повышение температуры; при низких температурах $\frac{\partial (v/T)}{\partial T} > 0$, и температура понижается.

Формулу (2.115) для температурного эффекта при процессе Джоуля интересно сравнить с изменением температуры при обратимом адиабатическом расширении. Для этого преобразуем относящуюся к адиабатическому обратимому процессу формулу (2.104) к тем же переменным p и T, которые входят в формулу (2.115) для процесса Джоуля. Проще всего это сделать заново, получив уравнение адиабаты в переменных p и T. Из

$dQ = dH - V\,dp$ получаем

$$dT = -\frac{\partial H/\partial p - V}{C_p}\,dp \tag{2.116}$$

и, пользуясь уравнением (2.113), находим

$$dT = \frac{T\,\partial v/\partial T}{c_p}\,dp. \tag{2.117}$$

Так как для всякого газа $\partial v/\partial T > 0$, то всегда при обратимом адиабатическом расширении газа получается охлаждение, каково бы ни было его уравнение состояния. В этом принципиальное (если отвлечься от технических трудностей) преимущество использования обратимого адиабатического расширения (примененного в машине Капицы) как метода охлаждения, по сравнению с применением для той же цели процесса Джоуля.

§ 23. Магнитный метод охлаждения

Изменение температуры тела получается не только при адиабатическом расширении тела, но также и при других адиабатических процессах. Адиабатическое размагничивание парамагнитных кристаллов применяется в качестве одного из основных лабораторных методов получения предельно низких температур. Поэтому мы разберем теорию обратимого адиабатического изменения магнитного состояния парамагнитного тела и вычислим изменение температуры, получающееся при этом процессе.

При разборе этого вопроса мы воспользуемся тем, что при обратимом адиабатическом процессе энтропия постоянна. Поэтому подсчитаем прежде всего энтропию намагниченного тела, воспользовавшись для этого уравнением $S = -\partial\Psi/\partial T$, связывающим энтропию со свободной энергией Ψ.

Мы уже говорили, что «плотность энергии электрического поля» в случае, когда диэлектрическая проницаемость ε зависит от температуры, есть плотность *свободной* энергии поля. Точно так же для магнитного поля, если магнитная проницаемость μ зависит от температуры, но не зависит от поля (парамагнетик), то величина $\mu H^2/8\pi = B^2/8\pi\mu$ равна плотности свободной энергии.

Работа при намагничивании на единицу объема равна $-H\,dB/4\pi$, или для объема V

$$dW = -\frac{1}{4\pi}VH\,dB. \tag{2.118}$$

Магнитную индукцию B мы рассматриваем как внешний параметр. Изменением объема мы пренебрегаем, ибо нас интересует тепловой эффект только от намагничивания. Величина $A = -\frac{1}{4\pi}VH$ играет роль обобщенной внешней силы, соответствующей параметру B.

Свободная энергия тела равна

$$\Psi(B, T) = \Psi_0(T) + \frac{B^2}{8\pi\mu} V. \qquad (2.119)$$

Здесь первый член есть свободная энергия в отсутствие поля, а второй указывает на зависимость Ψ от намагниченности; при этом для парамагнитного тела магнитная проницаемость зависит от температуры: $\mu = \mu(T)$. Как и должно быть по общим формулам,

$$\frac{\partial\Psi}{\partial a} = \frac{\partial\Psi}{\partial B} = \frac{V}{4\pi\mu} B = -A = +\frac{V}{4\pi} H. \qquad (2.120)$$

Подсчитаем энтропию тела ($S = -\partial\Psi/\partial T$):

$$S = S_0 - \frac{VB^2}{8\pi} \frac{\partial(1/\mu)}{\partial T}. \qquad (2.121)$$

Здесь $S_0 = -\partial\Psi_0/\partial T$ — энтропия ненамагниченного тела. Для обратимого адиабатического процесса $dS = 0$, или

$$dS = \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} - \frac{VB^2}{8\pi} \frac{\partial^2(1/\mu)}{\partial T^2} \right) dT - \frac{VB}{4\pi} \frac{\partial(1/\mu)}{\partial T} dB = 0. \qquad (2.122)$$

В первый член входит $\partial S_0/\partial T = C_v/T$, где C_v — теплоемкость ненамагниченного тела (так как $dQ = C_v dT = (\partial S_0/\partial T) T\, dT$). Второй член связан с зависимостью теплоемкости тела от намагниченности (этим членом можно пренебречь при малом B, так как он пропорционален B^2). Тогда

$$dT = \frac{TVB}{4\pi C_v} \frac{\partial(1/\mu)}{\partial T} dB. \qquad (2.123)$$

Из этой формулы видно, что если производится намагничивание или размагничивание тела и если μ зависит от температуры, то изменяется и температура тела.

На практике применяется парамагнитное тело (кристаллы парамагнитных солей, например сернокислого гадолиния) с зависимостью μ от температуры типа $\mu = \alpha + \beta/T$, где $\beta > 0$. Тело изотермически намагничивается при температуре жидкого гелия, после чего поле адиабатически выключается. При выключении поля B и dB имеют разные знаки. Тогда $B\,dB < 0$ и, следовательно, $dT < 0$, ибо $\frac{d(1/\mu)}{dT} = -\frac{1}{\mu^2}\frac{d\mu}{dT} = \frac{\beta}{\mu^2 T^2} > 0$, так что получается охлаждение.

Рассмотрение порядка входящих в формулу (2.123) величин дает следующее. Для кристаллов C_v в области низких температур очень мало и зависит от температуры по закону $C_v = bT^3$. Тогда $dT = \frac{V}{8\pi\mu^2} \frac{\beta}{bT^4} d(B^2)$. Таким образом, при низких температурах $dT \sim 1/T^4$, и поэтому изменение температуры может быть

велико. На этом и основан метод получения *сверхнизких температур*.

Этим же процессом можно пользоваться для градуировки абсолютной термодинамической шкалы при сверхнизких температурах. Чтобы убедиться в этом, заметим, что (2.123) можно переписать так:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{VB\,dB}{4\pi\mu^2}\frac{d\mu/d\tau}{\widetilde{C}_v}, \tag{2.124}$$

где $\widetilde{C}_v = \partial E/\partial\tau$ — теплоемкость в некоторой произвольной шкале температур τ, а $\partial\mu/\partial\tau$ — *температурный коэффициент магнитной проницаемости* в той же шкале. Очевидно, что в правую часть входят величины, измерение которых не требует градуировки термометров в абсолютной шкале. Поэтому, измеряя изменение температуры $d\tau$ по этой произвольной шкале при адиабатическом изменении магнитной индукции на dB и сравнивая его с вычисленной по формуле (2.123) величиной dT/T, можно связать между собой $d\ln T$ и $d\tau$ и, таким образом, проградуировать в абсолютной шкале применяемый термометр.

Задачи

1. С помощью формул магнитостатики легко показать путем точно такого же рассуждения, как и в задаче 1 к § 9, что первое начало термодинамики для магнетика, помещенного во внешнее однородное магнитное поле H, имеет вид

$$dQ = dU - H\,dM.$$

Здесь это уравнение относится ко всему магнетику (что допустимо, если поле H практически однородно), M — проекция полного магнитного момента тела на направление поля H, U — внутренняя энергия магнетика (без энергии поля в вакууме). Показать, что если U не зависит от поля H, т. е. $U = U(T)$ (что справедливо для парамагнитных газов), то

$$M = f(H/T).$$

Решение. Перепишем $T\,dS = dU - H\,dM$ в переменных (H, T) и воспользуемся условием существования полного дифференциала dS. Это дает

$$T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = 0,$$

откуда непосредственно следует $M = f(H/T)$ [см. задачу к § 34]. Вид функции f не может быть определен из уравнений термодинамики. Если магнитная восприимчивость χ не зависит от поля H (при данной температуре), то из полученного результата сразу вытекает закон Кюри: $M = \text{const}\,H/T$ *), хорошо выполняющийся для парамагнитных газов.

2. Магнетик помещен в поле H и находится под внешним давлением p. Вывести зависимость между объемной магнитострикцией $(\partial V/\partial H)_p$ и

(*) В самом деле, в этом случае $M = \chi H$, т. е. $\chi H = f(H/T)$. Левая часть этого равенства есть линейная функция H. Следовательно, и правая должна быть таковой, а это возможно только тогда, когда $f(H/T) = \text{const}\,H/T$, откуда и следует закон Кюри.]

«пьезомагнитным» эффектом $(\partial M/\partial p)_H$ для изотермического (обратимого) намагничивания. Вычислить относительное изменение объема при *магнитострикции* в слабом поле, возрастающем от 0 до H (считая, что намагниченность постоянна по объему тела).

Решение. Исходим из основного соотношения

$$T\,dS = dU + p\,dV - H\,dM.$$

Введем величину $\Phi = U - MH + pV - TS$. Ее дифференциал равен

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp - M\,dH.$$

Применяя условия существования полного дифференциала, получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{H,T}, \qquad \text{(а)}$$

что и является искомой связью обоих эффектов. Для вычисления магнитострикции пишем $M = \chi HV$ (χ — магнитная восприимчивость, V — объем тела). Согласно (а)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p = -H\left(V\frac{\partial \chi}{\partial p} + \chi\frac{\partial V}{\partial p}\right),$$

или, вводя изотермическую сжимаемость $\beta = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$, интегрируя в должных пределах и воспользовавшись (в силу $\Delta V/V \ll 1$) формулой $\ln(1 + \Delta V/V) = \Delta V/V$, окончательно получаем

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2}\left(\beta\chi - \frac{\partial \chi}{\partial p}\right).$$

3. Стержень длины l, растягиваемой силой Z, расположен вдоль магнитного поля H. Из опыта известно (для никеля и многих других магнетиков), что при достаточно сильных натяжениях и слабых полях намагниченность стержня дается формулой

$$M = \text{const}\, lH/Z.$$

Вычислить относительное изменение длины стержня при «линейной» магнитострикции.

Решение. Задача вполне аналогична предыдущей, только везде V нужно заменить на l, а p — на (растягивающую) силу $(-Z)$. Тогда, поступая так же, как и в задаче 2, получаем $(\partial l/\partial H)_Z = (\partial M/\partial Z)_H$. Окончательно имеем

$$\frac{\Delta l}{l} = -\,\text{const}\,\frac{H^2}{Z^2}(1 - \alpha Z),$$

где $\alpha = \frac{1}{l}\frac{\partial l}{\partial Z}$ — коэффициент упругости при растяжении (величина, обратная произведению модуля Юнга на сечение стержня).

§ 24. Термодинамика гальванического элемента

Как известно, электродвижущая сила гальванического элемента не зависит от его размеров и определяется химическими свойствами электролита и электродов, а также температурой элемента и давлением в нем.

Применяя термодинамику, можно показать, что имеется связь между электродвижущей силой обратимого гальванического эле-

мента и тепловым эффектом реакции, происходящей в элементе при протекании через него тока. *Обратимыми гальваническими элементами* называют такие элементы, в которых при пропускании тока в противоположном направлении происходят обратные химические реакции. Такие элементы представляют собой идеальные аккумуляторы. Если сила тока мала и джоулевым теплом (пропорциональным квадрату силы тока) можно пренебречь, то прохождение тока через такой элемент можно рассматривать как обратимый процесс.

Если элемент замкнут и через него течет ток, то при этом, во-первых, совершается работа и, во-вторых, изменяется его энергия благодаря изменению состава электролита элемента.

Работа, которая совершается элементом при протекании через него количества электричества de, равна

$$dW = \mathscr{E}\, de. \tag{2.125}$$

Здесь $\mathscr{E}$ — электродвижущая сила элемента; она зависит от температуры, $\mathscr{E} = \mathscr{E}(T)$; зависимостью ее от давления мы будем пренебрегать. Это пренебрежение допустимо для элементов, не содержащих газообразных составных частей; в таких элементах при происходящих в них реакциях изменение объема мало. Мы будем поэтому также пренебрегать работой, связанной с этим изменением объема. Работа $\mathscr{E}\, de$ равна уменьшению свободной энергии системы $-\frac{\partial \Psi}{\partial e}\, de$.

Изменение энергии элемента при прохождении через него тока происходит потому, что при этом совершается химическая реакция, при которой химический состав электролита, находящегося в элементе, изменяется. Это изменение может быть поэтому написано в следующем виде:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial n}\, dn, \tag{2.126}$$

где dn — количество прореагировавших молей электролита при протекании количества электричества de. Это количество молей dn, прореагировавших в электролите, связано с de законом Фарадея:

$$de = zF\, dn, \tag{2.127}$$

где $F = 96\,000$ Кл/моль — постоянная Фарадея, а z — валентность иона, переносящего заряд.

Изменение внутренней энергии элемента при реакции может быть определено из другого опыта с той же реакцией, если заставить эту реакцию протекать изотермически и без совершения работы. В этом случае изменение энергии $dE = \frac{\partial E}{\partial n}\, dn$ будет просто равно количеству поглощенного тепла, которое и изме-

ряется на опыте. Количество поглощенного при этом тепла, отнесенное к одному молю прореагировавшего вещества, взятое с обратным знаком (выделившееся тепло), называется *тепловым эффектом реакции*. Обозначая тепловой эффект через U, можем поэтому написать

$$\frac{\partial E}{\partial n} = -U. \tag{2.128}$$

Чтобы внешняя работа не совершалась, реакция должна проводиться при этом опыте либо просто в пробирке (работой расширения мы, как сказано, пренебрегаем), либо, если это возможно, в элементе, но с разомкнутой внешней цепью. Например, рассматривая химическую реакцию, которая происходит в элементе Даниэля с цинком и медью (который, в известном приближении, можно рассматривать как обратимый элемент), имеем

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4.$$

Тепло, отданное при этой реакции и отнесенное к одному молю цинка, и есть тепловой эффект U.

Изменение внутренней энергии при протекании количества электричества de равно

$$dE = -U\,dn = -\frac{U}{zF}\,de. \tag{2.129}$$

Таким образом, тепловой эффект реакции связан с изменением внутренней энергии элемента, а электродвижущая сила — с изменением его свободной энергии при протекании через элемент электричества. Поэтому, воспользовавшись уравнением Гиббса — Гельмгольца

$$E = \Psi - T\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \tag{2.130}$$

мы получим связь между электродвижущей силой $\mathscr{E}$ и тепловым эффектом U. Для этого продифференцируем уравнение (2.130) по e:

$$\frac{\partial E}{\partial e} = \frac{\partial \Psi}{\partial e} - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial e}\right).$$

Учитывая, что согласно (2.129) $\partial E/\partial e = -U/zF$ и что $\partial \Psi/\partial e = -\mathscr{E}$, получим

$$\frac{U}{zF} = \mathscr{E} - T\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}. \tag{2.131}$$

Это же уравнение можно получить сразу, если применить общее соотношение

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i = T\frac{\partial A_i}{\partial T} \tag{2.132}$$

и рассматривать заряд e как внешний параметр; тогда $\mathscr{E}$ будет обобщенной внешней силой A_i.

Уравнение (2.131) — *уравнение Гельмгольца* для элемента. Оно связывает термохимические и электрические величины, относящиеся к элементу. Величина $T\partial\mathscr{E}/\partial T$ равна количеству тепла, поглощаемому элементом при его работе при протекании через него единицы заряда (не смешивать эту величину с тепловым эффектом реакции!). Действительно, количество тепла, получаемое элементом при изотермическом протекании через элемент заряда de, равно

$$dQ = dE + \mathscr{E}\,de = \left(-\frac{U}{zF} + \mathscr{E}\right)de \tag{2.133}$$

(оно отличается от выражения (2.129) на совершаемую при этом работу $\mathscr{E}\,de$). Подставляя в (2.133) выражение $\mathscr{E}$ из (2.131), получаем

$$dQ = T\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial T}\,de. \tag{2.134}$$

Отсюда видно, что если электродвижущая сила элемента растет с температурой, то при прохождении через него тока в направлении положительной электродвижущей силы элемент поглощает тепло.

Задача

Приняв во внимание изменение объема при реакции, происходящей в элементе, найти зависимость его электродвижущей силы от давления.

Решение. Работа выражается в этом случае так:

$$\mathscr{E}\,de + p\,dV = (\mathscr{E}\,de - V\,dp) + d(pV).$$

Из условия, что при $T = \text{const}$ последнее выражение есть полный дифференциал, находим

$$-\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial e} = \frac{\Delta V}{zF},$$

где $\Delta V = \partial V/\partial n$ — изменение объема всех частей элемента при изобарической реакции на один моль прореагировавшего вещества.

§ 25. Равновесное излучение. Законы Кирхгофа

Законы термодинамики применимы к любой физической системе, причем не только к системам, состоящим из частиц, т. е. к веществу, но также и к *электромагнитному полю*. (В §§ 17 и 23 мы уже приводили примеры применений термодинамики к системам, включающим статические электрические и магнитные поля.) Как вытекает из повседневного опыта, в любой системе, кроме вещества, существует еще излучение, т. е. переменное электромагнитное поле. При термодинамическом равновесии это излучение называется *равновесным излучением*. К нему также применимы законы термодинамики.

Прежде чем применить термодинамику к равновесному излучению (что будет сделано в § 26), установим, исходя из законов оптики, некоторые общие свойства равновесного излучения, называемые *законами Кирхгофа.*

Ограничимся здесь областью применимости законов геометрической оптики, т. е. будем рассматривать излучения, длины волн которых малы по сравнению с размерами входящих в систему тел. (Заметим, однако, что в соответственно измененном виде законы Кирхгофа справедливы и вне области применимости геометрической оптики.)

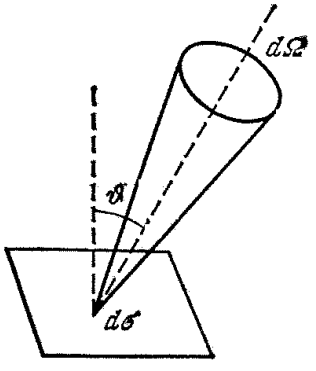


Рис. 6.

Введем прежде всего величины, характеризующие состояние излучения в нашей системе.

Для разбираемых здесь вопросов состояние излучения в каждой точке мы будем характеризовать его *интенсивностью.* Выберем какую-нибудь точку в пространстве; тогда интенсивность в этой точке определяется следующим образом. Внутри телесного угла $d\Omega$ (рис. 6) через площадку $d\sigma$, проходящую через рассматриваемую точку, за единицу времени проходит энергия излучения, равная $I\, d\Omega\, d\sigma \cos\vartheta$, где ϑ — угол между осью угла $d\Omega$ и нормалью к $d\sigma$. Величина I и называется интенсивностью излучения. Она есть функция координат элементарной площадки и направления элементарного телесного угла $d\Omega$.

Плотность энергии излучения в данной точке выражается через интенсивность излучения. Плотность излучения U (количество энергии на единицу объема) равна

$$U = \int \frac{I\, d\Omega}{q}, \tag{2.135}$$

где $q = c/n$ — скорость распространения излучения (мы не учитываем для простоты зависимость скорости от частоты) *). Действительно, $I\, d\Omega\, d\sigma$ равно количеству энергии, протекающему через площадку $d\sigma$ в телесный угол $d\Omega$ за единицу времени. За время dt в этом направлении протечет энергия, равная $I\, d\Omega\, d\sigma\, dt$. Она заполнит цилиндр с основанием $d\sigma$ и высотой $q\, dt$. Энергия единицы объема, связанная с излучением, протекающим внутри телесного угла $d\Omega$, равна

$$\frac{I\, d\Omega d\sigma\, dt}{q\, dt\, d\sigma}.$$

*) Для тел с дисперсией, у которых q зависит от частоты, в эту формулу в знаменателе входит не фазовая, а групповая скорость.

Суммируя по всем углам, получаем формулу (2.135):

$$U = \frac{1}{q}\int I d\Omega.$$

Вещество способно испускать и поглощать излучение разных частот. Свойства вещества в отношении испускания и поглощения излучения характеризуются *излучательной способностью* η и *коэффициентом поглощения* α. Количество энергии, излученной за единицу времени объемом dV в направлении телесного угла $d\Omega$, будет пропорционально объему dV и телесному углу $d\Omega$, т. е. равно

$$\eta\, dV\, d\Omega.$$

Входящий сюда коэффициент пропорциональности называется излучательной способностью вещества в данном месте. Она зависит от состояния вещества в этом месте, от температуры, плотности, химического состава и т. д. Коэффициент поглощения α определяется формулой

$$\frac{dI}{ds} = -\alpha I,$$

выражающей относительное убывание благодаря одному только поглощению интенсивности I плоской волны, распространяющейся в направлении s. Для однородного тела получаем известную формулу $I = I_0\, e^{-\alpha s}$.

Можно выделить определенную частоту излучения ω и величины I, η, α рассматривать отнесенными к интервалу частот $d\omega$ вблизи этой частоты (это — так называемые *спектральные величины*). В отличие от *интегральных величин*, спектральные величины, соответствующие частоте ω, будем обозначать через I_ω, η_ω, α_ω.

Пусть однородная и изотропная среда находится в состоянии термодинамического равновесия. Интенсивность I не будет зависеть от направления луча (излучение изотропно) и будет одинакова во всех точках этой среды. Обозначим через ds элемент длины в направлении луча (ds имеет направление по $d\Omega$), через I — интенсивность луча. Изменение интенсивности dI при смещении на ds по лучу будет складываться из прироста интенсивности, вызванного испусканием тела на этом пути (в направлении $d\Omega$), равного $\eta\, ds$, и из убыли $-\alpha I\, ds$, вызванной поглощением. Таким образом,

$$\frac{dI}{ds} = \eta - \alpha I. \tag{2.136}$$

Это равенство означает, что не происходит накопления и убыли энергии со временем. Так как I не меняется от точки к точке, то $dI/ds = 0$, и мы получаем следующую связь между η, α, I при термодинамическом равновесии:

$$\eta/\alpha = I. \tag{2.137}$$

Аналогичные рассуждения можно провести для любой частоты. Тогда для каждой частоты получим

$$\eta_\omega/\alpha_\omega = I_\omega. \tag{2.138}$$

Выясним, как связаны эти величины для разных сред. Рассмотрим две среды A и A', разделенные плоской границей (рис. 7).

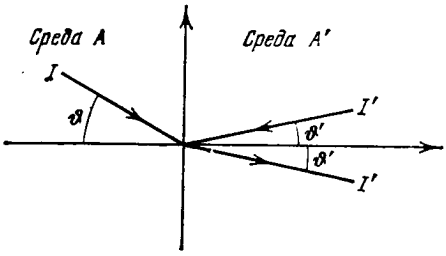


Рис. 7.

Разберем процесс обмена энергией между средами для стационарного состояния, учитывая при этом, что излучение изотропно. Интенсивности I в первой среде и I' во второй среде не зависят от направления.

Поток энергии излучения, распространяющегося в среде A' от границы раздела через единицу площади границы внутри телесного угла $d\Omega'$ (под углом ϑ' с нормалью к границе), равен

$$I'\,d\Omega'\cos\vartheta'.$$

Он складывается, во-первых, из потока энергии, поступающего через единицу площади границы в среду A' при преломлении лучей из среды A и равного

$$I\,d\Omega\cos\vartheta(1-R),$$

где R — коэффициент отражения луча, падающего из A под углом ϑ (и преломляющегося под углом ϑ'), $d\Omega$ — соответствующий телесный угол, и, во-вторых, из потока энергии, идущего из среды A', отражающегося опять в среду A' внутри телесного угла $d\Omega'$ и равного

$$I'\,d\Omega'\cos\vartheta'\,R',$$

где R' — коэффициент отражения луча, падающего из A' под углом ϑ'. Таким образом,

$$I'\,d\Omega'\cos\vartheta' = I\,d\Omega\cos\vartheta\,(1-R) + I'\,d\Omega'\cos\vartheta'\,R'. \tag{2.139}$$

По закону преломления $n\sin\vartheta = n'\sin\vartheta'$ (где n и n' — соответствующие показатели преломления в средах A и A'); кроме того, $d\Omega = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$, $d\Omega' = \sin\vartheta'\,d\vartheta'\,d\varphi'$ (здесь $\varphi = \varphi'$ — азимутальные углы лучей). Дифференцируя уравнение, выражающее закон преломления, имеем

$$n\cos\vartheta\,d\vartheta = n'\cos\vartheta'\,d\vartheta', \quad d\varphi = d\varphi'.$$

Отсюда

$$n^2\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = n'^2\cos\vartheta'\sin\vartheta'\,d\vartheta'\,d\varphi'; \tag{2.140}$$

используя выражения для $d\Omega$ и $d\Omega'$, имеем

$$\cos\vartheta'\, d\Omega' = (n/n')^2 \cos\vartheta\, d\Omega. \tag{2.141}$$

Подставляя (2.141) в уравнение (2.139), получаем

$$I'(n/n')^2 = I(1-R) + I'R'(n/n')^2, \tag{2.142}$$

или

$$I\,(1-R)/n^2 = I'\,(1-R')\,/n'^2. \tag{2.143}$$

Формула (2.143) дает соотношения между интенсивностями в различных средах.

Используем *оптический принцип взаимности*, из которого вытекает, что коэффициенты отражения света на границе сред для прямого и обращенного лучей равны, т. е. $R = R'$; тогда (2.143) принимает следующий вид:

$$I/n^2 = I'/n'^2. \tag{2.144}$$

Таким образом, величина I/n^2 имеет одно и то же значение для всех сред, находящихся в тепловом равновесии друг с другом. Эта величина — функция только температуры.

Мы ввели выражение для плотности энергии

$$U = \frac{1}{q}\int I d\Omega.$$

Для изотропного излучения плотность энергии равна $U = 4\pi In/c$. Поэтому из (2.144) получаем

$$U/n^3 = U'/n'^3. \tag{2.145}$$

Применяя такие же рассуждения к одной частоте ω и вводя показатель преломления для этой частоты n_ω, приходим к выводу, что для сред, находящихся в термодинамическом равновесии (и, следовательно, имеющих одинаковую температуру), имеет место равенство

$$I_\omega/n_\omega^2 = I'_\omega/n_\omega'^2. \tag{2.146}$$

Другими словами, для всех сред, находящихся в термодинамическом равновесии между собой, величина I_ω/n_ω^2 одинакова. Следовательно, эта величина — функция только температуры и частоты ω. Поэтому можно положить

$$I_\omega/n_\omega^2 = I'_\omega/n_\omega'^2 = f_\omega(T), \tag{2.147}$$

где $f_\omega(T)$ — некоторая универсальная функция частоты и температуры. Она равна интенсивности для тела с показателем преломления, равным единице, т. е. для вакуума.

С учетом (2.138) получаем

$$\eta_\omega/\alpha_\omega n_\omega^2 = f_\omega(T). \tag{2.148}$$

Формулы (2.146) и (2.147) называются *законами Кирхгофа* для равновесного излучения. Термодинамика не может найти функцию $f_\omega(T)$, а позволяет установить только некоторые свойства этой функции. Эта задача решается статистической физикой.

В приведенном нами виде законы Кирхгофа относятся к равновесному излучению, находящемуся внутри тела. Из них можно сделать заключения об излучении, выходящем из такого тела наружу (в вакуум или воздух). Мы рассматриваем, таким образом, случай, когда во всем пространстве равновесия нет, нагрето только тело, а из окружающего пространства внутрь тела излучение не поступает.

Приведем два характерных примера.

Рассмотрим сначала слой нагретого газа толщиной d. Будем считать, что газ находится в состоянии термодинамического равновесия. Однако излучение в слое газа в этом случае, вообще говоря, не будет равновесным. Тем не менее равенство (2.148) внутри газа выполняется, так как входящие в него величины η_ω, α_ω и n_ω зависят только от состояния газа, а он находится в термодинамическом равновесии. Для интенсивности излучения, направленного перпендикулярно границе слоя, внутри газа имеет место уравнение

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I + \eta, \tag{2.149}$$

справедливое для любого стационарного (хотя бы и неравновесного) состояния. В уравнении dI/dx — производная по координате x (x направлена перпендикулярно слою), а первый и второй члены справа дают соответственно поглощение и испускание в данной точке слоя, причем α и η, конечно, имеют равновесные значения. Для слоя газа можно считать, что граница его не резкая и, кроме того, показатель преломления газа очень близок к единице. Поэтому отражение на границе можно не учитывать. Принимая это во внимание, будем иметь $I(0) = 0$. Интегрируя уравнение, получаем для $x = d$

$$I = \frac{\eta}{\alpha}\left(1 - e^{-\alpha d}\right). \tag{2.150}$$

Формула (2.150) и дает интенсивность выходящего излучения. При $\alpha d \gg 1$ величина $I(d)$ стремится к η/α, так что толстый слой нагретого газа излучает наружу свет, спектральный состав и интенсивность которого соответствуют термодинамически равновесному состоянию. При $\alpha d \ll 1$, разлагая выражение для I в ряд, получаем $I(d) = \eta d$, так что интенсивность выходящего наружу света пропорциональна излучательной способности.

Рассмотрим теперь нагретый металл или сильно поглощающее свет тело бесконечной толщины с резкой границей. На поверхность металла изнутри его падает излучение интенсивности $I =$

$= \eta/\alpha n^2$. Здесь нельзя пренебречь отражением: показатель преломления отличен от единицы, и отражение велико. Интенсивность вышедшего из металла света будет равна

$$I = \frac{\eta_\omega}{\alpha_\omega n_\omega^2}(1 - R_\omega) = f_\omega(T)(1 - R_\omega). \qquad (2.151)$$

Заметим, что если известен вид $f_\omega(T)$ (а он дается формулой Планка), то, измеряя интенсивность (сравнивая ее с некоторой эталонной интенсивностью), можно определить температуру T тела. Экспериментально вид функции $f_\omega(T)$ был найден путем изучения излучения абсолютно черного тела — полости, окруженной непрозрачной оболочкой с маленьким отверстием.

§ 26. Закон Стефана — Больцмана для равновесного излучения

Применяя законы термодинамики к равновесному излучению, можно получить зависимость *интегральной плотности* равновесного излучения, т. е. величины

$$U = \int_0^\infty U_\omega \, d\omega = \frac{4\pi}{c} \int_0^\infty f_\omega(T) \, d\omega, \qquad (2.152)$$

от температуры; покажем, что она пропорциональна T^4. При выводе используется существование *светового давления* и его связь с плотностью излучения. Рассмотрим поршень в цилиндре, где стенки (и сам поршень) сделаны из идеального отражающего металла. При движении поршня, благодаря существованию светового давления, совершается работа. К излучению в таком сосуде с поршнем можно применить уравнения термодинамики в обычном виде.

Из электродинамики вытекает, что при падении луча на идеально отражающую стенку под углом ϑ световое давление равно $p = U\cos^2\vartheta$, где U — полная плотность излучения. Для изотропного излучения это выражение нужно усреднить по всем направлениям. Тогда получим

$$p = U/3. \qquad (2.153)$$

Как известно, этот вывод из электродинамики был затем экспериментально подтвержден в классических работах П. Н. Лебедева (1900 г.).

Энергия в сосуде объема V равна

$$E = U(T)V. \qquad (2.154)$$

Работа при движении поршня равна

$$dW = p\,dV = (U/3)dV. \qquad (2.155)$$

Применим общее уравнение (2.77):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{2.156}$$

Подставляя в него выражения для E из (2.154) и для p из (2.153), получим

$$\frac{dU}{dT} = \frac{4U}{T}. \tag{2.157}$$

Таким образом, мы получили обыкновенное дифференциальное уравнение. Оно интегрируется разделением переменных, и мы находим

$$U = aT^4, \tag{2.158}$$

где a — постоянная интегрирования. Это — *закон Стефана — Больцмана*, дающий зависимость интегральной плотности равновесного излучения от температуры.

Закон Стефана — Больцмана полностью подтверждается опытом; постоянная a оказывается равной

$$a = 7{,}91 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/(К}^4 \cdot \text{см}^3) = 1{,}89 \cdot 10^{-22} \text{ кал/(К}^4 \cdot \text{см}^3).$$

Задачи

1. Вычислить: а) плотность энтропии равновесного излучения; б) количество тепла Q, отнятое у нагревателя при изотермическом расширении равновесного излучения от объема V до объема V' (при температуре T).

Решение. а) Введем энергию E, энтропию S и плотности энергии и энтропии $U = E/V$ и $s = S/V$. Для изотропного равновесного излучения давление равно $p = U/3$, где $U = aT^4$. Воспользовавшись вторым началом в виде $dS = \dfrac{dE + p\,dV}{T}$ и имея в виду, что удобно принять $S = 0$ при $V = 0$, легко получаем

$$s = \frac{S}{V} = \frac{4}{3} aT^3.$$

б) Вводя штрих для величин в конечном состоянии, имеем

$$Q = T(S' - S) = Ts(V' - V) = \frac{4}{3} aT^4 (V' - V) = \frac{4}{3}(E' - E).$$

2. Получить зависимости между термодинамическими величинами для равновесного излучения, совершающего обратимый адиабатический процесс.

Решение. На основании $S = \text{const}$ и предыдущей задачи находим

$$T^3V = \text{const}, \quad pV^{4/3} = \text{const}, \quad EV^{1/3} = \text{const}.$$

3. Равновесное излучение внезапно выпускается из объема V с идеально отражающими жесткими стенками в пустой объем с такими же стенками, совершая, таким образом, необратимый адиабатический процесс. Вычислить изменение температуры и энтропии, если общий объем обеих полостей равен V'.

Решение. В силу первого начала $E' = E$. Следовательно,

$$T'/T = \sqrt[4]{V/V'} < 1, \quad S'/S = T/T' = \sqrt[4]{V'/V} > 1.$$

4. Вычислить для равновесного излучения теплоемкость C_v, а также свободную энергию Ψ.

Ответ.

$$C_v = (\partial E/\partial T)_V = 4aT^3V, \qquad \Psi = E - TS = -aT^4V/3.$$

5. Вычислить для одного кубического сантиметра одноатомного газа дополнительную теплоемкость $C_{v\,\text{изл}}$, вызванную содержащимся в нем равновесным излучением, если объем газа поддерживается постоянным, причем моль газа занимает объем $V = 22{,}4\cdot 10^3$ см^3/моль (такой объем занимал бы моль идеального газа при нормальных температуре и давлении). Сравнить с теплоемкостью самого газа (равной $C_{v\,\text{газа}} = 3R/2V$ кал/(см$^3\cdot$ К)).

Ответ.

$$C_{v\,\text{изл}} = 4aT^3 = 7{,}3\cdot 10^{-22}T^3 \text{ кал}/(\text{см}^3\cdot \text{К});$$

$$C_{v\,\text{газа}} = \frac{3R}{2V} = \frac{3}{22{,}4\cdot 10^3} = 1{,}3\cdot 10^{-4} \text{кал}/(\text{см}^3\cdot \text{К});$$

$$\frac{C_{v\,\text{изл}}}{C_{v\,\text{газа}}} = \frac{8aVT^3}{3R} = 5{,}4\cdot 10^{-18}T^3.$$

§ 27. Характеристические функции

Чтобы охарактеризовать свойства тела, состояние которого при термодинамическом равновесии определяется объемом и температурой, недостаточно знать его уравнение состояния, связывающее давление с объемом и температурой. Для полной его характеристики нужно знать еще второе уравнение, например дающее его энергию как функцию объема и температуры. Так, идеальный газ характеризуется не только уравнением состояния Клапейрона, но еще законом Джоуля. Второе начало термодинамики позволяет свести число необходимых для характеристики тела уравнений с двух до одного.

Аналогично этому для системы с произвольным числом n внешних параметров из второго начала вытекает ряд соотношений, связывающих внешние силы, энергию и их производные [§ 17, уравнения (2.66) и (2.67)]. Наличие этих соотношений связано с тем, что все эти величины при термодинамическом равновесии, как это вытекает из основного уравнения (2.56), могут быть выражены через одну определенную функцию независимых переменных и ее производные. Эта функция называется *характеристической функцией*. При разном выборе независимых переменных характеристической функцией служат разные величины.

Чтобы найти характеристические функции, нужно воспользоваться основным уравнением

$$T\,dS = dE + \sum A_i\,da_i \tag{2.159}$$

и преобразовать его так, чтобы в правую часть входили дифференциалы выбранных независимых переменных.

Пусть независимыми переменными служат внешние параметры a_i и энергия E. В этом случае характеристическая функция —

энтропия S, заданная как функция a_i и E. Действительно, зная функцию $S = S(a_i, E)$, из уравнения (2.159) получаем

$$\frac{\partial S(a_i, E)}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S(a_i, E)}{\partial a_k} = \frac{A_k}{T}. \tag{2.160}$$

Разрешая первое из этих уравнений относительно E, получим энергию как функцию температуры и внешних параметров, остальные уравнения дают нам внешние силы.

Если в качестве независимых переменных взяты внешние параметры и температура, то характеристической функцией является свободная энергия Ψ, заданная как функция этих переменных. Действительно, как было показано в § 18, из (2.69) вытекает равенство

$$d\Psi = -S\,dT - \sum A_i\,da_i. \tag{2.161}$$

Поэтому

$$\frac{\partial \Psi(a_i, T)}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \Psi(a_i, T)}{\partial a_i} = -A_i, \tag{2.162}$$

а энергия равна

$$E = \Psi - T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_a. \tag{2.163}$$

Таким образом, зная функцию $\Psi(a_i, T)$, мы получаем все основные величины, характеризующие нашу систему.

В частном случае, когда внешний параметр — объем, мы будем обозначать свободную энергию Ψ через $F(V, T)$ (свободная энергия в узком смысле). В этом случае мы имеем следующие формулы:

$$dF = -S\,dT - p\,dV, \tag{2.164}$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \tag{2.165}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \tag{2.166}$$

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{2.167}$$

Формула (2.165) содержит уравнение состояния тела, а формула (2.167) дает энергию как функцию температуры и объема.

Если в качестве внешнего параметра взято давление, а вторая независимая переменная — температура, то характеристическую функцию мы найдем, преобразовав равенство (2.164) так, чтобы в него входили дифференциалы этих переменных. Для этого прибавим к равенству (2.164) справа и слева $d(pV)$. Тогда получим

$$d(F + pV) = -S\,dT + V\,dp.$$

Вводя функцию Φ переменных p и T:

$$\Phi = \Phi(p, T) = F + pV = E - TS + pV = H - TS, \tag{2.168}$$

получим

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp. \tag{2.169}$$

Отсюда вытекает, что

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial p}, \qquad S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}, \tag{2.170}$$

а из (2.168), (2.170)

$$H = \Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}. \tag{2.171}$$

Функция Φ называется *термодинамическим потенциалом* или *свободной энтальпией*. Как видно из предыдущих формул, термодинамический потенциал — характеристическая функция системы при независимых переменных p и T.

Как мы видели в § 10, энтальпия H представляет собой энергию «расширенной» системы, когда мы в систему включаем не только рассматриваемое тело, но также и груз, обеспечивающий давление p. Аналогично этому, термодинамический потенциал Φ представляет собой свободную энергию Ψ этой расширенной системы *). Поэтому равенства (2.168)—(2.171) сразу получаются из общих формул (2.161)—(2.163), если их применять к расширенной системе и заменить в них a на p, A на $-V$ (ср. § 10), Ψ на Φ, а E на H.

Легко убедиться, далее, что при переменных S и V характеристической функцией является $E = E(S, V)$, а при переменных S и p ею будет $H(S, p)$.

Задачи

1. Показать, что при независимых переменных p и H (энтальпия) характеристической функцией служит энтропия $S(H, p)$. Используя эту характеристическую функцию, найти $(\partial T/\partial p)_H$, входящую в выражение эффекта Джоуля — Томсона (2.115).

Решение.

$$TdS = dH - V\,dp, \qquad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -T^2\frac{\partial^2 S}{\partial H\,\partial p} = T^2\left(\frac{\partial (V/T)}{\partial H}\right)_p = \frac{T^2}{C_p}\left(\frac{\partial (V/T)}{\partial T}\right)_p.$$

2. Вычислить термодинамический потенциал равновесного излучения и объяснить, почему для этого случая Φ не может служить характеристической функцией.

---

*) Названия разных характеристических функций у разных авторов не совпадают и не всегда удачны. Пожалуй, наиболее рациональной терминологией была бы следующая: $\Psi(T, a_i)$ (т. е. вообще характеристическая функция при независимых переменных T и каких-либо внешних параметрах) — термодинамический потенциал; $F(T, V)$ — свободная энергия; $\Phi(T, p)$ — свободная энтальпия. Все же мы будем пользоваться более распространенными терминами, принятыми в тексте.

Ответ. $\Phi = 0$. Величины p и T — не независимые переменные, а связаны между собой равенством $p = (1/3)aT^4$.

3. Считая независимыми переменными энтропию S и давление p, при которых характеристической функцией служит энтальпия H, найти выражение для теплоемкости C_p, температурного коэффициента расширения $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, адиабатической сжимаемости $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ и скорости звука $a = \sqrt{(\partial p/\partial \rho)_S}$ (где ρ — плотность), зная $H(S, p)$.

Решение. Из $dH = T\,dS + V\,dp$ находим

$$T = \frac{\partial H}{\partial S}, \qquad V = \frac{\partial H}{\partial p},$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial H/\partial S}{\partial^2 H/\partial S^2}, \quad \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 H/\partial p\,\partial S}{\partial H/\partial p \cdot \partial^2 H/\partial S^2},$$

$$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{\partial^2 H/\partial p^2}{\partial H/\partial p}, \qquad a = \frac{\partial h}{\partial p}\sqrt{-\frac{1}{\partial^2 h/\partial p^2}},$$

где h — удельная энтальпия.

Глава 3

НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

§ 28. Возрастание энтропии при необратимом адиабатическом переходе из одного равновесного состояния в другое

Термодинамика позволяет сделать ряд выводов, касающихся *необратимых процессов*. Эти выводы дают возможность исследовать вопрос о направлении необратимых процессов, вопрос об их возможности при данных условиях и приводят к формулировке условий равновесия системы.

Переход из одного равновесного состояния системы в другое состояние равновесия можно осуществить не только путем квазистатического процесса. Предположим, что система была первоначально в состоянии равновесия. Можно быстро (не квазистатически) изменить внешние параметры системы или температуру окружающих тел так, что в конце концов они опять приобретут некоторые новые постоянные значения. Состояние равновесия системы будет при этом нарушено, в системе произойдут необратимые процессы. С течением времени система перейдет в новое состояние равновесия, соответствующее новым внешним условиям.

Примером такого процесса может служить расширение газа, вызванное быстрым перемещением поршня, закрывающего сосуд с этим газом. Быстрое перемещение поршня нарушает равномерное распределение плотности и температуры в газе. Однако после остановки поршня плотность и температура в газе выравниваются, и газ приходит в состояние термодинамического равновесия.

Рассмотрим адиабатический необратимый переход системы из одного состояния равновесия в другое равновесное состояние и докажем, что при таком переходе энтропия системы возрастает (или, в крайнем случае, не изменяется). При доказательстве используем постулат о невозможности перпетуум мобиле второго рода.

Состояние системы при равновесии можно определить заданием параметров $a_1, \ldots, a_n$ и энергии E (короче, заданием a_i и E). Рассмотрим следующую последовательность процессов в нашей системе. Пусть вначале система находилась в некотором равновесном состоянии (a_i^0, E^0). Энтропия в этом состоянии равна $S^0 = S(a_i^0, E^0)$. Адиабатическим, но не квазистатическим путем изменяем внешние параметры до значений a_i'. Равновесие сначала

нарушается; после установления нового равновесия система будет находиться в состоянии (a_i', E'). Энтропия в этом состоянии равна $S' = S(a_i', E')$. Вообще говоря, $S' \neq S^0$, так как процесс хотя и адиабатический, но необратимый, не квазистатический. Теперь путем *квазистатического* адиабатического изменения внешних параметров приводим их к начальным значениям a_i^0. При этом квазистатическом адиабатическом процессе энергия изменится и станет равной E'', энтропия же не меняется, она остается равной S', так что $S(a_i^0, E'') = S(a_i', E') = S'$. В результате система оказывается в состоянии (a_i^0, E''); при этом, хотя внешние параметры и приняли начальные значения, мы не имеем здесь кругового процесса, так как, вообще говоря, $E'' \neq E^0$. В результате обоих этих адиабатических процессов система совершает работу $W = E^0 - E''$.

В силу невозможности перпетуум мобиле второго рода эта работа W отрицательна (или равна нулю). Действительно, если бы работа была больше нуля ($W > 0$), то с помощью описанного процесса (который можно было бы повторять сколько угодно раз) мы могли бы получать работу за счет только уменьшения энергии нашей адиабатической изолированной системы, другими словами, только за счет ее охлаждения. (После каждого такого процесса внешние параметры приобретают начальные значения, энергия при этом уменьшается, а следовательно, температура системы понижается.)

Итак, $W \leqslant 0$, а значит, $E^0 \leqslant E''$. Поскольку $\partial S/\partial E = 1/T$, то S есть неубывающая функция E, и

$$S' - S^0 = S(a_i^0, E'') - S(a_i^0, E^0) \geqslant 0, \tag{3.1}$$

т. е.

$$S' \geqslant S^0. \tag{3.2}$$

Таким образом, доказано наше утверждение о возрастании энтропии при необратимых адиабатических процессах, переводящих систему из одного состояния равновесия в другое. Простейшим примером необратимого адиабатического процесса может служить расширение газа в вакуум, сопровождающееся (как вытекает из доказанного положения) увеличением энтропии газа. В случае идеального газа, подчиняющегося закону Джоуля, при расширении в вакуум (без совершения работы, температура газа при этом не меняется; см. § 12) его энтропия увеличивается, это сразу видно из выражения для его энтропии, которая при постоянной температуре растет как логарифм объема газа (см. конец § 17).

Другим примером применения доказанной теоремы о возрастании энтропии могут служить многие случаи движения вязкой жидкости, например колебания в жидкости при распространении звука. В этом случае можно считать, что состояние каждого эле-

мента жидкости определяется, так же как и при равновесии, плотностью и температурой. В жидкости коэффициент теплопроводности мал по сравнению с коэффициентом вязкости, деленным на плотность, так что теплопроводностью можно пренебречь и считать, что при движении каждый элемент объема жидкости адиабатичен. Поэтому мы можем утверждать, что его энтропия при движении растет (или в случае обратимого процесса не меняется).

§ 29. Определение энтропии неравновесных состояний

Энтропия была определена с помощью основного равенства (2.56), выражающего второе начало для квазистатических процессов, представляющих собой последовательность состояний равновесия. Поэтому энтропия определена этим путем *только для равновесного состояния*. Поскольку при равновесии состояние системы определяется заданием внешних параметров и температуры (или внешних параметров и энергии), энтропия как функция состояния определена как функция этих величин. Точно так же свободная энергия Ψ, выражающаяся через энтропию по формуле $\Psi = E - TS$, пока определена только для состояния равновесия.

В неравновесном состоянии внутренние параметры системы уже не являются функциями внешних параметров и температуры. Поэтому неравновесное состояние системы мы должны характеризовать, помимо задания внешних параметров и температуры (или энергии системы), еще заданием одного или нескольких внутренних параметров. Например, чтобы определить состояние газа, не находящегося в равновесии, помимо объема его сосуда и его полной энергии, нужно задать еще распределение плотности внутри сосуда, а в случае, если его температура не одинакова в разных местах, еще и распределение температуры. Если мы имеем смесь веществ, способных к химической реакции, то, помимо объема и температуры, мы должны еще задать число молей прореагировавших веществ (при равновесии эти последние были бы функциями объема и температуры, и их не нужно было бы задавать отдельно). Энтропия и свободная энергия в неравновесном состоянии должны быть функциями состояния. В этом случае они должны зависеть от большего числа переменных, чем при равновесном состоянии, а именно, должны быть функциями не только внешних параметров и температуры, но еще и внутренних параметров, характеризующих рассматриваемое неравновесное состояние.

Начнем с обобщения определения *энтропии* на неравновесные состояния. При этом нужно различать два случая:

1) система имеет всюду одну и ту же температуру (*термически однородная* система);

2) температура в разных частях системы неодинакова.

Рассмотрим сначала системы, температура в которых во всех частях одинакова. Определения энтропии неравновесного состояния основано на том, что для изменения энтропии при переходе в неравновесное состояние при условии, что *переход в неравновесное состояние происходит квазистатически*, сохраняется то же самое уравнение

$$T\,dS = dE + dW, \tag{3.3}$$

что и для переходов из одного равновесного состояния в другое. На первый взгляд может показаться, что такое определение бессмысленно. Действительно, ведь квазистатический процесс это — цепь состояний равновесия и, следовательно, он не может привести к неравновесному состоянию. Нужно разъяснить, что следует понимать под «квазистатическим переходом в неравновесное состояние», и указать способ его осуществления.

Начнем с простого примера. Пусть мы имеем газ в сосуде. Внешние поля отсутствуют, так что в равновесном состоянии плотность газа будет всюду одна и та же, а центр масс будет находиться в геометрическом центре сосуда. Состояние газа с неравномерным распределением плотности, при котором центр масс газа не совпадает с геометрическим центром сосуда, будет неравновесным состоянием. Однако при наличии надлежащего поля тяжести это состояние с неравномерной плотностью будет состоянием равновесия. Поле тяжести можно создать путем квазистатического процесса и, таким образом, квазистатическим путем прийти к состоянию с интересующим нас неравномерным распределением плотности.

Энтропию в неравновесном состоянии с неравномерным распределением плотности при отсутствии внешнего поля мы *по определению* считаем равной энтропии равновесного состояния с тем же распределением плотности при наличии подходящего поля тяжести. Заметим, что энергии этих двух состояний — при наличии внешнего поля и без внешнего поля — различны. Для произвольного неравновесного состояния любой термически однородной системы, характеризуемого определенными значениями некоторых внутренних параметров (являющихся функциями координат и скоростей молекул, из которых состоит наша система), квазистатический переход в состояние с теми же самыми значениями этих внутренних параметров также может быть выполнен путем введения дополнительного силового поля. По определению, энтропия этого неравновесного состояния равна энтропии равновесного (равновесного благодаря наличию дополнительного силового поля) состояния, характеризующегося теми же значениями рассматриваемых внутренних параметров.

При наличии дополнительного силового поля наша система характеризуется не только теми внешними параметрами $a_1, \ldots, a_n$, которые определяют ее состояние при отсутствии поля, но

еще внешними параметрами $x_1, \ldots, x_m$, определяющими величину этого поля. (В приведенном выше примере газа неоднородной плотности таким внешним параметром будет $x = g$ — напряжение поля тяжести.) При квазистатических процессах с включением дополнительного поля изменение энтропии удовлетворяет уравнению

$$T\,dS = dE^* + \sum A_i\,da_i + \sum \xi_k\,dx_k. \tag{3.4}$$

Здесь E^* — энергия системы при наличии дополнительного поля, следовательно, она включает и потенциальную энергию поля; ξ_k — «обобщенные внешние силы», соответствующие внешним параметрам x_k. Эти величины ξ_k представляют собой внутренние параметры (так же как давление — внутренний параметр, если объем сосуда рассматривается как внешний параметр) и характеризуют состояние системы. В приведенном выше примере «обобщенная внешняя сила», соответствующая напряжению поля тяжести, будет равна $-m\xi$, где ξ — вертикальная координата центра масс газа, а m — его масса. Действительно, работу при включении поля тяжести g можно написать в виде $-m\xi\,dg$. Координата центра масс ξ — функция от координат молекул газа, она является внутренним параметром, характеризующим данное состояние.

Интересующее нас неравновесное состояние при отсутствии дополнительного поля будет характеризоваться теми же значениями ξ_k (и теми же a_k), но энергия его E будет отличаться от энергии E^* на потенциальную энергию, равную $-\sum x_k\xi_k$ (предполагается, что при отсутствии поля все x_k обращаются в нули). Таким образом, энергия нашего неравновесного состояния равна

$$E = E^* + \sum x_k\xi_k. \tag{3.5}$$

Величина $\sum x_k\xi_k$ равна работе, совершаемой при очень быстром включении поля, настолько быстром, что при изменении x_k от нуля до заданного значения ξ_k не успевает измениться. Энтропия этого неравновесного состояния по определению равна энтропии S состояния при наличии поля. Поэтому, если ее рассматривать как функцию энергии E, внутренних параметров ξ_k и внешних параметров a_i, то $S(E, a_i, \xi_k)$ в силу (3.4) и (3.5) удовлетворяет уравнению

$$T\,dS = dE + \sum A_i\,da_i - \sum x_k\,d\xi_k, \tag{3.6}$$

справедливому для переходов между равновесными состояниями, т. е. для необратимых процессов, связанных с изменением внутренних параметров ξ_k. Нужно при этом иметь в виду, что обобщенные внешние силы A_i представляют собой функции не только энергии E и внешних параметров a_i, но и внутренних параметров

ξ_k; параметры x_k — также функции этих величин [из (3.6) вытекает, что $x_k = -T\,\partial S(E, a_i, \xi_k/\partial\xi_k]$.

Приведем еще пример квазистатического осуществления неравновесного состояния. Пусть мы имеем диэлектрик. При отсутствии внешнего электрического поля электрический момент куска диэлектрика при равновесии будет равен нулю (мы предполагаем, что имеется обычный диэлектрик, не обладающий пьезоэлектрическими свойствами). Состояние с отличными от нуля значениями электрического момента M (M — внутренний параметр) будет неравновесным. Квазистатическим путем это состояние с отличными от нуля значениями M может быть получено посредством включения электрического поля. Величина напряженности электрического поля $\mathscr{E}$ в диэлектрике может быть принята за внешний параметр x. Тогда M будет как раз пропорционален соответствующей $\mathscr{E}$ — «обобщенной внешней силе», так как $M\,d\mathscr{E}$ равно работе. Энтропии состояний с одинаковым электрическим моментом при наличии поля $\mathscr{E}$ и без него по определению равны. Энергия единицы объема для этих состояний отличается на величину энергии момента M в поле $\mathscr{E}$, т. е. на величину $M\mathscr{E}$.

Важный случай системы, находящейся в неравновесном состоянии,— это смесь веществ, способных химически реагировать между собой в состоянии, отличном от химического равновесия. Хотя принципиально можно было бы путем введения дополнительного поля между атомами определить энтропию такой системы указанным выше путем, однако фактически это делается иначе (этот вопрос будет рассмотрен в § 48).

Заметим еще, что методами статистической термодинамики можно показать, что указанное здесь определение энтропии может быть дано для *произвольного неравновесного состояния*.

Перейдем теперь к случаю, когда наша система не является термически однородной, т. е. когда ее температура различна в разных ее частях. Мы будем предполагать, что систему можно разбить на определенное число (в пределе бесконечно большое) термически однородных частей. *Энтропию такой системы мы определим как сумму энтропий ее термически однородных частей.* Нужно заметить прежде всего, что, подобно определению энтропии равновесной системы тел как суммы энтропий ее частей, это определение применимо только в тех случаях, когда энергия системы складывается аддитивно из энергий ее частей.

К этому определению мы придем, если определим энтропию термически неоднородной системы с помощью равенства

$$dS = \sum_h \frac{1}{T_h}\left\{dE_h + \sum_k A_{hk}\,da_{hk}\right\}, \tag{3.7}$$

относящегося к квазистатическому переходу в неравновесное со-

стояние с разными температурами T_h, в разных частях системы, энергии которых равны E_h, а совершаемая этими частями работа равна $\sum_h A_{hh}\, da_{hk}$. Чтобы сделать возможным этот квазистатический переход в состояние с разными температурами частей системы, нам придется ввести адиабатические перегородки, отделяющие друг от друга отдельные термически однородные части системы. Эти адиабатические перегородки делают квазистатический переход в термически неоднородное состояние возможным. Они играют ту же роль, что и внешнее поле сил в рассуждениях этого параграфа.

§ 30. Определение свободной энергии для неравновесного состояния

Определив энтропию системы в неравновесном состоянии, мы можем определить ее свободную энергию Ψ с помощью того же выражения, что и для равновесных состояний. Для термически однородной системы по определению

$$\Psi = E - TS. \tag{3.8}$$

Для термически неоднородной системы свободная энергия будет равняться сумме свободных энергий термически однородных частей. Разность свободных энергий для двух неравновесных состояний равна работе, необходимой для перехода системы из одного состояния в другое квазистатическим и изотермическим путем (в разобранном на с. 102 смысле), осуществленным с помощью введения поля внешних сил (учитывая при этом равную потенциальной энергии поля работу включения этого поля). Действительно, свободная энергия $\Psi^* = E^* - TS$ при наличии сил удовлетворяет (как для всякого квазистатического перехода) вытекающему из (3.4) уравнению

$$d\Psi^* = -S\,dT - \sum A_i\, da_i - \sum \xi_k\, dx_k. \tag{3.9}$$

Разность значений свободной энергии для двух состояний равна работе изотермического квазистатического перехода между этими состояниями.

Свободная энергия неравновесного состояния, равная

$$\Psi = E - TS = E^* + \sum_k x_k \xi_k - TS = \Psi^* + \sum_k x_k \xi_k, \tag{3.10}$$

получается из Ψ^* путем вычитания работы, совершаемой системой при включении поля сил, равной потенциальной энергии этого поля $\prod = -\sum_k x_k \xi_k$. Из (3.9) и (3.10) вытекает, что для любых процессов (необратимых или обратимых), характеризующихся внутренними параметрами ξ_k, свободная энергия

удовлетворяет уравнению

$$d\Psi(T, a_i, \xi_k) = -S\,dT - \sum A_i\,da_i + \sum_k x_k\,d\xi_k, \qquad (3.11)$$

где S, A_i, x_k — функции T, a_i, ξ_k.

§ 31. Изменение энтропии при необратимых процессах

Докажем основную теорему, относящуюся к произвольным адиабатическим процессам. *При всяком адиабатическом процессе энтропия системы возрастает* (или, в крайнем случае, не меняется). Обратимые процессы можно рассматривать как предельные случаи необратимых. Доказанная в § 28 теорема представляет собой частный случай этой теоремы. Доказательство можно провести, обобщив рассуждение § 28, введя в рассмотрение неравновесное состояние путем, указанным в § 29.

Будем считать, что наша система термически однородна. Пусть вначале система находилась в состоянии, вообще говоря, неравновесном, характеризующемся определенными значениями энергии $E^{(1)}$, внешних и внутренних параметров $a_i^{(1)}$, $\xi_k^{(1)}$; энтропия системы в этом состоянии есть $S^{(1)} = S\left(E^{(1)}, a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}\right)$. Затем, при наличии адиабатической изоляции внешние параметры a_i изменяются, в системе происходят необратимые процессы, и она переходит в другое, вообще говоря, тоже неравновесное состояние, характеризуемое значениями $E^{(2)}$, $a_i^{(2)}$, $\xi_k^{(2)}$ с энтропией $S^{(2)} = S\left(E^{(2)}, a_i^{(2)}, \xi_k^{(2)}\right)$. В этот момент вводится такое дополнительное поле, характеризуемое величинами $x_k^{(2)}$, что значения внутренних параметров $\xi_k^{(2)}$ оказываются равновесными значениями, соответствующими этому полю. После этого наступает равновесие, энтропия равна по-прежнему $S^{(2)}$, в силу ее определения в § 29, а a_i и ξ_k сохраняют свои значения $a_i^{(2)}$, $\xi_k^{(2)}$; энергия же $E^{*(2)}$ будет отличаться от $E^{(2)}$ на потенциальную энергию поля сил, равную $\Pi^{(2)} = -\sum x_k^{(2)}\xi_k^{(2)}$, так что $E^{*(2)} = E^{(2)} - \sum x_k^{(2)}\xi_k^{(2)}$. Включение поля должно быть произведено «мгновенно»; точнее, время включения поля должно быть мало по сравнению с временем, в течение которого параметры $\xi_k^{(2)}$ изменяются при протекающем необратимом процессе, т. е. за время изменения x_k от нуля до $x_k^{(2)}$ параметры ξ_k должны оставаться равными $\xi_k^{(2)}$. В этом случае работа, совершенная системой при включении поля, будет действительно совершена при постоянных ξ_k и равна $\sum x_k^{(2)}\xi_k^{(2)}$.

После этого находящуюся в равновесии систему путем квазистатического адиабатического изменения величин a_i и x_k переводим в состояние, характеризуемое значениями $a_i = a_i^{(1)}$ и значениями $x_k = x_k^{(1)}$ такими, при которых начальные значения $\xi_k^{(1)}$

являются равновесными значениями. При этом адиабатическом квазистатическом переходе энтропия системы не изменяется и остается равной $S^{(2)}$. Наконец, «мгновенно» (в прежнем смысле) выключаем силовое поле. При этом системой совершается работа, и в результате система будет находиться в некотором неравновесном состоянии. В этом состоянии значения a_i, ξ_k те же, что и в начале процесса $(a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)})$. Энергию состояния обозначим через $E^{(3)}$, энтропия равна (по определению) $S^{(2)} = S\left(E^{(3)}, a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}\right)$.

Работа, совершенная системой в результате всех этих адиабатических процессов, равна

$$W = E^{(1)} - E^{(3)}. \tag{3.12}$$

В силу невозможности перпетуум мобиле второго рода эта работа не может быть положительной. Значит, $E^{(3)} \geqslant E^{(1)}$. Отсюда, поскольку $(\partial S/\partial E) = 1/T > 0$, приходим к выводу, что

$$S^{(2)} = S\left(E^{(3)}, a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}\right) \geqslant S\left(E^{(1)}, a_i^{(1)}, \xi_k^{(1)}\right) = S^{(1)}, \tag{3.13}$$

т. е.

$$S^{(2)} \geqslant S^{(1)}, \tag{3.14}$$

так что теорема доказана.

Учитывая равенство (3.6), мы можем при адиабатическом процессе, при котором $dQ = dE + \sum A_k\, da_k = 0$, записать изменение энтропии в виде

$$\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_k}\right)_{E,a} d\xi_k.$$

Обозначим производные от внутренних параметров по времени через $d\xi_k/dt$. Эти производные — функции всех E, ξ_k, a_i. Учитывая, что при адиабатическом процессе энтропия не может убывать, получаем неравенство

$$\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_k}\right)_{E,a} \frac{d\xi_k}{dt} \geqslant 0. \tag{3.15}$$

Полученный результат можно обобщить на термически неоднородную систему (отдельные части которой имеют разную температуру), но которую можно разбить на термически однородные части (хотя бы бесконечно малые). Тогда при любом адиабатическом процессе в такой системе ее энтропия, равная, по определению (с. 104), сумме энтропий ее частей, может только возрастать или, в крайнем случае, оставаться постоянной. Обозначим через a_{ih}, ξ_{kh}, E_h, S_h, T_h соответственно внешние, внутренние параметры, энергию, энтропию и температуру термически однородной части системы. Тогда

$$dS_h = \frac{1}{T_h}\left\{dE_h + \sum_i A_{hi} da_{hi}\right\} + (dS_h)_{E,a} = \frac{dQ_h}{T_h} + (dS_h)_{E,a}, \tag{3.16}$$

Количество тепла dQ_h, полученное h-й частью системы, можно представить следующим образом:

$$dQ_h = \sum_l dQ_{hl}, \tag{3.17}$$

где dQ_{hl} — количество тепла, полученного h-й частью от l-й части. При этом очевидно, что

$$dQ_{hl} = -dQ_{lh}. \tag{3.18}$$

Изменение энтропии всей системы равно

$$dS = \sum_h dS_h = \sum_{hl} \frac{dQ_{hl}}{T_h} + \sum_h (dS_h)_{E,a}; \tag{3.19}$$

с учетом (3.18) формула (3.19) может быть записана так:

$$dS = \frac{1}{2} \sum_{hl} dQ_{hl} \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_l} \right) + \sum_h (dS_h)_{E,a}. \tag{3.20}$$

Далее, $(dS_h)_{E,a} \geqslant 0$. Первая сумма также положительна (или равна нулю), так как dQ_{hl} имеет тот же знак, что и $1/T_h - 1/T_l$, ввиду того, что тепло переходит от более нагретого к менее нагретому телу. Поэтому

$$dS \geqslant 0. \tag{3.21}$$

§ 32. Изменение свободной энергии при необратимых процессах

При изотермическом необратимом процессе, происходящем без совершения работы, свободная энергия системы убывает (в крайнем случае не изменяется). Эту теорему о знаке изменения свободной энергии при необратимых процессах можно доказать с помощью рассуждения, подобного развитому в предыдущем параграфе.

Пусть вначале система находилась в состоянии 1 (вообще говоря, неравновесном). При этом значения внешних и внутренних параметров были $a_i^{(1)}$, $\xi_h^{(1)}$. Температура имеет значение T (мы рассматриваем термически однородную систему), и ее постоянство во время всех рассматриваемых процессов должно обеспечиваться помещением системы в термостат. Пусть затем система переходит в некоторое, вообще говоря, тоже неравновесное состояние 2 $\left(a_i^{(2)}, \xi_h^{(2)}\right)$. При этом переходе внешние параметры могли быть изменены до значений $a_i^{(2)}$, но так, что работа перехода из состояния 1 в состояние 2 равна нулю. Внутренние параметры в результате необратимых процессов в системе изменились и стали равны $\xi_h^{(2)}$. В этот момент вводится такое дополнительное силовое поле, чтобы значения внутренних параметров $\xi_h^{(2)}$ стали равновесными значениями. После этого внешние параметры a_i

изменяются квазистатически до значений $a_i^{(1)}$, а характеризующие дополнительное силовое поле параметры x_i изменяются до значений $x_i = x_i^{(1)}$, при которых состояние 1 будет равновесным. При этом процессе совершается работа. Затем дополнительное силовое поле быстро выключается, и система оказывается в состоянии 1. Таким образом, система совершила круговой изотермический процесс, работа при котором не может быть положительной, в силу невозможности перпетуум мобиле второго рода. Работа эта равна сумме работ: работе, совершаемой при включении силового поля (равной $\sum \xi_k^{(2)} x_k^{(2)}$), работе квазистатического процесса (равной $\Psi^{*(2)} - \Psi^{*(1)}$) и работе, совершаемой при выключении поля (равной $-\sum \xi_k^{(1)} x_k^{(1)}$):

$$W = \Psi^{*(2)} - \Psi^{*(1)} + \sum_k \left(\xi_k^{(2)} x_k^{(2)} - \xi_k^{(1)} x_k^{(1)}\right) = \Psi^{(2)} - \Psi^{(1)} \leqslant 0, \quad (3.22)$$

или

$$\Psi^{(2)} \leqslant \Psi^{(1)}, \quad (3.23)$$

что и требовалось доказать.

Отсюда так же, как в § 30, выводим неравенство

$$\sum \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi_k}\right)_{T, a_i} \frac{d\xi_k}{dt} \leqslant 0. \quad (3.24)$$

§ 33. Условия равновесия системы

Теоремы о росте энтропии при необратимых адиабатических процессах и об убывании свободной энергии при изометрических процессах, происходящих без совершения работы, дают возможность сформулировать *условия равновесия системы*. Для формулировки этих условий необходимо знать выражение свободной энергии (или энтропии) для неравновесных состояний.

Рассмотрим систему, внешние параметры которой a_i и энергия которой E заданы (адиабатическая изоляция). В этом случае условием равновесия является требование, чтобы энтропия системы $S(E, a_i, \xi_k)$ при соответствующих равновесию внутренних параметрах ξ_k и заданных E и a_i имела максимум. Достаточность этого условия для равновесия системы (для процессов, связанных с изменением рассматриваемых параметров ξ_k) вытекает из неравенства (3.15). Действительно, если бы энтропия при заданных E и a_i и определенных $\xi_k = \xi_k^0$ имела максимум, то при всех изменениях ξ_k происходило бы только уменьшение энтропии, что невозможно в силу доказанного нами свойства энтропии расти или, в крайнем случае, не изменяться при адиабатических процессах.

Таким образом, условием равновесия будет

$$S(E, a_i, \xi_k) = \max, \quad (3.25)$$

если $E = \text{const}$, $a_i = \text{const}$, а изменяются внутренние параметры ξ_k. Очевидно, что эти условия равновесия будут обеспечены, если

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_i}\right)_{E,a_i} = 0, \quad i = 1, \ldots, n, \tag{3.26}$$

$$(d^2S)_{E,a_i} = \sum_{k,h} \frac{\partial^2 S}{\partial \xi_k \partial \xi_h} d\xi_k\, d\xi_h < 0. \tag{3.27}$$

При этом мы считаем параметры ξ_k независимыми, т. е. не связанными между собой никакими уравнениями.

Если второй дифференциал $(d^2S)_{E,a_i}$ положителен, равновесия не будет (иногда в этом случае говорят о неустойчивом равновесии, но это вряд ли целесообразно); если же второй дифференциал может обращаться в нуль, то, как всегда в задачах о максимуме, требуется особое исследование высших дифференциалов.

Если у системы задана температура (система в термостате) и внешние параметры a_i, то равновесие будет обеспечено, если свободная энергия $\Psi(T, a_i, \xi_k)$ имеет минимум. Достаточность этого условия равновесия опять сразу вытекает из того, что изотермические процессы без совершения работы при минимуме Ψ невозможны.

Таким образом, условием равновесия будет

$$\Psi(T, a_i, \xi_k) = \min, \tag{3.28}$$

если $T = \text{const}$, $a_i = \text{const}$, а изменяются внутренние параметры ξ_k.

Так же как при формулировке условий равновесия с помощью энтропии, равновесие будет обеспечено, если

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi_k}\right)_{T,a_i} = 0 \tag{3.29}$$

и

$$(d^2\Psi)_{T,a_i} > 0. \tag{3.30}$$

При различном выборе внешних параметров свободная энергия Ψ, входящая в это условие, имеет (в согласии со сказанным в § 27) разные значения. В частном случае, когда внешний параметр — объем V, Ψ будет свободной энергией в узком смысле слова, т. е. функцией F (см. § 27). Если же внешний параметр — давление p, то Ψ будет термодинамическим потенциалом Ф.

Естественно поставить вопрос не только о достаточности, но и о необходимости условий (3.25) или (3.28) для равновесия системы. При этом не нужно думать, что если при каком-нибудь мыслимом процессе в системе выполняется неравенство (3.15) или (3.24), то такой процесс обязательно будет идти в действительности. Ниоткуда не следует, что эти условия являются единственными условиями возможности процесса.

Действительно, например, имеются химические реакции, которые при определенных условиях термодинамически возможны

(свободная энергия при них убывает), но фактически они происходят только при наличии соответствующих катализаторов (другие примеры: равновесная огранка кристалла, размагничивание куска железа). Термодинамические условия равновесия можно считать необходимыми условиями равновесия только тогда, когда обеспечены все другие условия для возможности процессов установления равновесия.

Энтропия может иметь не один, а несколько максимумов (свободная энергия — несколько минимумов). Система при этом будет иметь несколько состояний равновесия. Состояние равновесия, которому соответствует наибольший максимум энтропии (наименьший минимум свободной энергии), называется *абсолютно устойчивым* (стабильным) состоянием равновесия.

Остальные состояния равновесия называются *метастабильными*, и при известных условиях система может перейти из этих состояний в стабильное состояние равновесия.

Задача

Показать, что при любом внутреннем параметре ξ имеет место равенство

$$T\left(\frac{\partial S(E, a, \xi)}{\partial \xi}\right)_{E,a} = -\left(\frac{\partial \Psi(T, a, \xi)}{\partial \xi}\right)_{T,a}.$$

Решение. Исходя из формулы (3.8) $\Psi = E - TS$, получаем (при $a =$ const)

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \xi}\right)_{T,a} d\xi + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{\xi,a} dT = dE - SdT - T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\xi,a} dE - T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{E,a} d\xi.$$

В силу (3.6) сокращаются члены с dE, в силу (3.11) сокращаются члены с dT, и, таким образом, получается требуемое равенство.

§ 34. Замечания, связанные с уточнением физического смысла законов термодинамики

Мы имеем теперь формулировки основных положений термодинамики, относящиеся как к термодинамическому равновесию (§§ 6, 7, 8, 17 и 18), так и к процессам приближения к равновесию (§§ 31, 32 и 33). Хотя более детально и точно физический смысл их выясняется в рамках статистической термодинамики, мы должны все же в общих чертах коснуться этого вопроса и здесь.

В конце § 6 уже было указано, что представляет собой термодинамическое равновесие при учете существования *флуктуаций*, являющихся следствием теплового движения молекул и других частиц, из которых состоят тела. Состояние термодинамического равновесия системы — среднее состояние замкнутой системы за очень длинный промежуток времени при определенных фиксированных внешних условиях. Вблизи этого состояния сис-

тема будет находиться подавляющую долю этого промежутка времени.

Необходимо подчеркнуть, что изложенные в §§ 17 и 18 термодинамические закономерности остаются точными и в статистической термодинамике, т. е. при учете флуктуаций (поскольку рассматриваются системы, состоящие из очень большого числа частиц). Нужно только помнить, что они связывают между собой *средние* значения входящих в них внутренних параметров, так что в них входит, например, среднее давление газа, средняя электродвижущая сила элемента и т. д.

Следует заметить, что нельзя провести резкую границу между «явлениями, подчиняющимися феноменологической термодинамике,» и «флуктуационными явлениями». Так, например, тепловое излучение мы рассматривали в §§ 25 и 26 с точки зрения феноменологической термодинамики. При этом состояние этого излучения мы характеризовали так, как это делается в оптике,— его интенсивностью или его энергией. Выведенные в §§ 25 и 26 законы Кирхгофа и Стефана — Больцмана, а также упомянутая там формула Планка относятся, в свете сказанного в настоящем параграфе, к *средним* значениям интенсивности и энергии излучения. Однако в любой физической системе присутствует излучение, другими словами, электромагнитное поле не только оптических частот, но и более низких радиочастот. В области радиочастот наличие этого излучения проявляется в явлениях, называемых обычно «тепловыми флуктуациями тока» и «тепловыми шумовыми (или флуктуационными) электродвижущими силами». Эти явления обычно рассматриваются как явления *флуктуационные*, и при их теоретическом разборе применяются методы статистической физики. Это объясняется не разной природой явлений в оптическом диапазоне частот, с одной стороны, и радиодиапазоне — с другой, а только тем, что в этих двух диапазонах нас интересуют разные физические величины.

В соответствии с экспериментальными возможностями для радиодиапазона нас интересует ток в проводнике, разность потенциалов на емкости и другие величины, *линейно* зависящие от векторов электромагнитного поля. Средние значения этих величин при тепловом равновесии равны нулю, отклонения их от этих средних нулевых значений должны рассматриваться как флуктуации, мерой величины которых является средний квадрат тока или разности потенциалов, связанные со средним квадратом векторов электромагнитного поля. При «оптической» постановке вопроса нас интересуют с самого начала средняя энергия или интенсивность поля, которые квадратично зависят от векторов электромагнитного поля, так что эти величины отличны от нуля и при тепловом равновесии.

Этот пример показывает невозможность догматического разделения явлений на явления, «подчиняющиеся феноменологи-

ческой термодинамике», и на «флуктуационные явления». С более общей точки зрения статистической термодинамики видно, что такое разделение связано с *постановкой вопроса*, а не с природой явления.

Положения, касающиеся роста энтропии при необратимых адиабатических процессах (§ 31), и соответствующие положения об убывании свободной энергии также сохраняются в статистической термодинамике, однако с тем уточнением, что они выполняются в среднем для большого числа систем, находящихся в одинаковых условиях.

Нужно еще иметь в виду, что все данные формулировки (в частности, касающиеся свойств термодинамического равновесия (§ 6)) относятся к *ограниченным системам*. Поэтому перенос их на Вселенную в целом без дальнейшего уточнения невозможен. Экстраполяция основного положения о том, что ограниченная система с течением времени приходит в состояние равновесия, понимаемого притом без учета возможности флуктуаций, порождала выводы довольно спекулятивного свойства о *тепловой смерти Вселенной*. Следует заметить, что эти выводы получаются непосредственно как результат распространения на Вселенную *одного этого положения*, а вовсе не из каких-либо специальных математических формулировок термодинамики, связанных с существованием энтропии. Мы не будем, однако, разбирать сложного вопроса о термодинамике Вселенной не только потому, что его обсуждение целесообразно только в рамках термодинамики статистической, но и потому, что вопрос этот не может быть ясно поставлен без рассмотрения вообще всей *космологической проблемы*, т. е. проблемы о строении и развитии Вселенной в целом.

Задача*)

Применить уравнения термодинамики для нахождения зависимости среднего квадрата флуктуации электрического заряда на конденсаторе от емкости конденсатора и температуры.

Решение. Рассмотрим плоский воздушный конденсатор, замкнутый проводником. Средний заряд на его обкладках при равновесии, очевидно, равен нулю. Однако благодаря флуктуациям все время будут происходить некоторые отклонения от этого среднего значения. Если произведение емкости на замыкающее конденсатор сопротивление велико, то явления в конденсаторе будут в электродинамическом смысле квазистационарными, так что всегда, когда на одной обкладке возникает заряд e, на другой обкладке получается заряд $-e$. Средний квадрат этого флуктуационного заряда e будет отличен от нуля.

Работа раздвижения пластин плоского конденсатора на dx равна произведению dx на силу притяжения пластин друг к другу, т. е. $-D^2S/8\pi$

*) Эта задача и ее решение придуманы и сообщены мне Г. С. Горелик. Она может служить примером применения феноменологической термодинамики к флуктуациям.

(D — электрическая индукция, S — площадь пластины), так что

$$dW = -\frac{D^2 S}{8\pi}\,dx.$$

Учитывая, что заряд на пластине равен $e = DS/4\pi$, а емкость равна $C = S/4\pi x$ (x — расстояние между пластинами), получаем

$$dW = (e^2/2C^2)\,dC. \qquad \text{(а)}$$

Для флуктуации, в согласии со сказанным на с. 112, мы должны взять среднее значение величины e^2, так что

$$dW = (\overline{e^2}/2C^2)\,dC.$$

Энергия системы E складывается из внутренней энергии $U = U(T)$, зависящей от температуры (зависимости от удельного объема не приводим, так как не будем рассматривать его изменений), и энергии поля в конденсаторе, равной $\overline{e^2}/2C$:

$$E = U(T) + \overline{e^2}/2C. \qquad \text{(б)}$$

Очевидно, емкость C играет роль внешнего параметра. Для простоты выкладок введем вместо C другой внешний параметр: $a = -1/2C$. Тогда, обозначая $\overline{e^2} = A$, вместо (а) имеем

$$dW = A\,da, \qquad \text{(в)}$$

так что $\overline{e^2} = A$ играет роль обобщенной внешней силы, соответствующей параметру a. Далее, формула (б) дает

$$E = U(T) - Aa. \qquad \text{(г)}$$

Применяя уравнение (2.66), получаем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a}\right)_T + A = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a,$$

а используя формулу (г), находим для $A = A(a, T)$ уравнение в частных производных

$$a\frac{\partial A}{\partial a} + T\frac{\partial A}{\partial T} = 0.$$

Общее решение его легко найти, применяя общие методы решения уравнений с частными производными первого порядка (или просто путем замены переменных: $\xi = a/T$, $\eta = aT$); оно имеет вид

$$A = f_1(a/T),$$

где $f_1(a/T)$ — произвольная функция (ср. с задачей 1 к § 23). Переходя к переменным $\overline{e^2}$ и C и обозначая новую произвольную функцию через f, получаем

$$\overline{e^2} = f(TC). \qquad \text{(д)}$$

Таким образом, из термодинамики следует, что $\overline{e^2}$ есть функция произведения TC. Вид функции f остается не раскрытым. Статистическая термодинамика дает явный вид этой функции, именно:

$$f(TC) = kTC,$$

где $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — постоянная Больцмана [9].

§ 35. Фаза. Условие устойчивости системы, состоящей из одной фазы

В термодинамике *фазой* называется всякая однородная система, т. е. тело, физические свойства которого во всех точках одинаковы. Таковы, например, газ в сосуде или кусок монокристалла. Монокристаллы, отличающиеся кристаллической модификацией,— разные фазы. Если система (газ, жидкость) находится в поле внешних сил, например в постоянном поле тяжести, то физические свойства ее, например плотность, будут различны на разной высоте. Мы можем разделить ее на очень тонкие горизонтальные слои, каждый из которых можно считать однородным и рассматривать как фазу. Фаза может состоять из нескольких *компонентов* (смесь газов, растворы, жидкие или твердые).

Рассмотрим систему, состоящую из одной однородной фазы (газообразной, жидкой или кристаллической). Будем считать, что химические реакции в ней невозможны. Поле внешних сил считаем отсутствующим. Применим к этой системе условия равновесия и найдем для нее условия устойчивости равновесного состояния. В качестве внешнего параметра выберем давление и, кроме того, задаем температуру, а удельный объем v будем рассматривать как внутренний параметр.

Для решения вопроса о равновесии нам нужно составить выражение для свободной энергии (в данном случае, поскольку внешний параметр — давление, это будет термодинамический потенциал) в неравновесном состоянии как функцию p, T и внутреннего параметра v. Согласно общему методу (§ 30) мы должны для этого путем введения дополнительных сил привести систему изотермическим квазистатическим путем в состояние с нужным значением внутреннего параметра, затем мгновенно выключить дополнительные силы и определить совершенную работу, которая и будет равна разности свободных энергий. Дополнительной внешней силой, при наличии которой наша система при удельном объеме v будет в равновесном состоянии, может служить дополнительное внешнее давление подходящей величины. Обозначим это значение давления через $P(v)$.

Работа, которую совершает система при изотермическом квазистатическом возрастании давления от выбранного начального значения до $P(v)$, будет совершаться не только за счет изменения свободной энергии нашей фазы, но и за счет изменения потенциальной энергии груза, обеспечивающего нужное давление. Поэтому эта работа будет равна разности значений термодинамического потенциала $F+pV$ для начального и конечного состояний. Обозначая через $f(v, T)$ удельную свободную энергию (в узком смысле слова) нашей фазы, через m — ее массу, можем эту работу записать в следующем виде:

$$m\{f(v, T)+P(v)\,v-f_0-P_0v_0\}, \tag{3.31}$$

где $\Phi_0 = m(f_0 + P_0 v_0)$ — термодинамический потенциал начального состояния. Работа системы при мгновенном выключении дополнительного груза (под мгновенным выключением понимается настолько быстрое выключение, что за время выключения объем нашей системы не успевает измениться) равна

$$m(P(v) - p)v. \tag{3.32}$$

Вычитая выражение (3.32) из (3.31), мы получим разность свободных энергий (термодинамических потенциалов) произвольного равновесного начального состояния Φ_0 и неравновесного состояния (p, T, v). Обозначая через $\Phi(p, T, v)$ термодинамический потенциал, получаем

$$\Phi(p, T, v) = m[f(v, T) + pv]. \tag{3.33}$$

Масса вещества m может быть выражена в молях или граммах; $f(T, v)$ — удельная свободная энергия, так что $F = fm$; объем фазы равен $V = mv$. Как мы знаем, состоянию равновесия соответствует минимум термодинамического потенциала при варьировании только внутренних параметров (в нашем случае v) и постоянных p и T. Для того чтобы $\Phi = m\varphi$ (где $\varphi = \varphi(p, T, v) = f(v, T) + pv$ — удельный термодинамический потенциал) было минимальным, необходимо прежде всего равенство нулю $(\partial\varphi/\partial v)_{p,T}$, т. е.

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)_{p,T} = \frac{\partial f}{\partial v} + p = 0. \tag{3.34}$$

Отсюда получается известное нам ранее соотношение

$$p = -\partial f/\partial v,$$

дающее уравнение состояния. Равенство нулю первой производной $\partial\varphi/\partial v$ еще недостаточно для обеспечения минимума. Нужна, то будет минимум φ, а значит, и *устойчивость равновесия.* Вторая производная равна

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2}\right)_{p,T} = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}. \tag{3.35}$$

Значит, если

$$\frac{\partial p}{\partial v} < 0, \tag{3.36}$$

т. е. с увеличением объема давление уменьшается, то обеспечено состояние устойчивого равновесия.

Если $\partial p/\partial v > 0$, то φ имеет максимум, равновесие неустойчиво и подобные состояния не будут существовать как равновесные.

Случай, когда $\partial p/\partial v = 0$, требует особого рассмотрения.

§ 36. Фазовые превращения

Фазовым превращением называют переход вещества из одного состояния в другое: переход из твердого в жидкое или газообразное состояние, из жидкого — в газообразное, переход из одной кристаллической формы в другую; затем такие, например, переходы, как переходы ферромагнитного состояния в парамагнитное, переход ряда металлов в сверхпроводящее состояние. Применение термодинамики позволяет дать классификацию фазовых переходов и вывести ряд общих соотношений, к ним относящихся.

Рассмотрим равновесие системы, состоящей из двух фаз, способных превращаться одна в другую. Состояние системы определяем давлением p и температурой T и тремя независимыми внутренними параметрами: удельными объемами первой и второй фаз v_1 и v_2 и массой первой фазы m_1 (масса второй фазы равна $m_2 = m - m_1$, где m — заданная общая масса обеих фаз).

Покажем сейчас, что условиями равновесия являются, во-первых, *равенство давлений* p_1 и p_2 в обеих соприкасающихся фазах (условие, необходимое для механического равновесия системы; о границах применимости этого условия см. ниже, § 42):

$$p_1 = p_2 = p, \tag{3.37}$$

и, во-вторых, *равенство удельных термодинамических потенциалов* φ_1 и φ_2 обеих фаз:

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T). \tag{3.38}$$

Чтобы получить эти условия равновесия, можно воспользоваться условием минимума термодинамического потенциала нашей двухфазной системы. Этот термодинамический потенциал $\Phi(p, T; v_1, v_2, m_1)$ можно написать, исходя из соображений, совершенно подобных тем, которые применялись при выводе Φ для однофазной системы в предыдущем параграфе.

В состоянии равновесия, при котором давление в первой фазе есть равновесное давление, соответствующее удельному объему v_1 (обозначим его $P_1(v_1)$), а во второй фазе — равновесное давление $P_2(v_2)$, соответствующее удельному объему v_2, термодинамический потенциал нашей двухфазной системы равен сумме термодинамических потенциалов ее фаз:

$$m_1[f_1(v_1, T) + P_1(v_1)v_1] + m_2[f_2(v_2, T) + P_2(v_2)v_2]. \tag{3.39}$$

При «мгновенном» изменении давления от $P_1(v_1)$ до p первая фаза совершает работу

$$m_1v_1[P_1(v_1) - p], \tag{3.40}$$

а вторая фаза при изменении давления от $P_2(v_2)$ до p совершает работу

$$m_2v_2[P_2(v_2) - p]. \tag{3.41}$$

Вычитая из (3.39) выражения работы (3.40) и (3.41), получим значение термодинамического потенциала в интересующем нас состоянии:

$$\Phi(p, T;\ v_1, v_2,\ m_1) = m_1(f_1 + pv_1) + m_2(f_2 + pv_2). \tag{3.42}$$

Для получения условий равновесия нужно найти минимум Ф при постоянных p и T. Для этого нужно приравнять нулю первый дифференциал Ф:

$$d\Phi = 0. \tag{3.43}$$

Выполняя дифференцирование, имеем

$$d\Phi = m_1\left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + p\right)dv_1 + m_2\left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + p\right)dv_2 + \\ + (f_1 + pv_1)\,dm_1 + (f_2 + pv_2)\,dm_2 = 0.$$

Учитывая, что $dm_2 = -dm_1$ и что v_1, v_2, m_1 — независимые переменные, получаем

$$\frac{\partial f_1}{\partial v_1} = -p, \qquad \frac{\partial f_2}{\partial v_2} = -p \tag{3.44}$$

и

$$f_1 + pv_1 = f_2 + pv_2. \tag{3.45}$$

Так как $\partial f_1/\partial v_1 = p_1$ и $\partial f_2/\partial v_2 = p_2$, то уравнения (3.44) выражают равенство двух давлений в двух фазах: $p_1 = p_2 = p$. Уравнение же (3.45) дает равенство удельных термодинамических потенциалов $\varphi_1 = f_1 + pv_1$ и $\varphi_2 = f_2 + pv_2$. Массы фаз не входят в условия равновесия — от изменения этих масс равновесие не нарушается, если плотность фаз не меняется.

Таким образом, соотношения (3.44) и (3.45) дают три уравнения для величин v_1, v_2, p, T. Из них можно исключить v_1, v_2 и записать (3.45) в виде

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T). \tag{3.46}$$

Это условие связывает температуру и давление, при которых только и возможно равновесие. Разрешая (3.46) относительно p, получим уравнение

$$p = p_s(T), \tag{3.47}$$

которое изображается на плоскости T, p *кривой равновесия двух фаз*. В случае парообразования это — кривая насыщенного пара, а в случае плавления — кривая, дающая связь между температурой плавления и давлением. [Индекс s указывает, что речь идет о равновесном значении давления.]

Встречающиеся в природе фазовые превращения можно разбить на два класса: фазовые превращения первого и второго рода.

Фазовые переходы *первого рода* характеризуются тем, что при них скачком меняются энергия и удельный объем; поэтому

этих переходах имеет место поглощение (или выделение) плоты (*теплоты перехода*). Сюда относятся плавление, испарение, сублимация, многие переходы из одной кристаллической формы в другую, например переход серы из ромбической в моноклинную форму.

Фазовыми переходами *второго рода* называются такие переходы, для которых энергия и удельный объем не претерпевают скачка при переходе: теплота при переходе не выделяется и не поглощается, но теплоемкость, температурный коэффициент расширения и сжимаемость в точке перехода меняются скачком. Примеры таких переходов: переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние, переход металлов при низких температурах в сверхпроводящее состояние, переход жидкого гелия I в жидкий гелий II, многие превращения в кристаллах.

Для переходов *первого рода* в точке перехода, в согласии с условием (3.38), удельный термодинамический потенциал φ непрерывен, но его первые производные $\partial\varphi/\partial p = v$ и $\partial\varphi/\partial T = -s$ (где s — удельная энтропия) испытывают скачок. Скачок энтропии равен теплоте перехода, деленной на абсолютную температуру. В самом деле, при переходе из первой во вторую фазу массы dm_2 поглощается тепло $dQ = q_{12}dm_2$, где q_{12} — теплота перехода единицы массы. Но, с другой стороны, для всякого обратимого процесса (рассматриваемый нами переход происходит без нарушения равновесия, а значит, квазистатически, обратимо) мы имеем $dQ = T\,dS$, а $dS = (s_2 - s_1)\,dm_2$, так что

$$q_{12} = T(s_2 - s_1). \tag{3.48}$$

Кроме того, теплота равна скачку удельной энтальпии h. Действительно, переход происходит при постоянном давлении, и, следовательно, $dQ = dH$, откуда сейчас же получаем

$$q_{12} = h_2 - h_1 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + p(v_2 - v_1), \tag{3.49}$$

где h_1 и h_2 — удельные энтальпии первой и второй фаз.

Для переходов *второго рода* в точке перехода (на кривой равновесия) непрерывны не только φ, но и первые производные $\partial\varphi/\partial p = v$, $\partial\varphi/\partial T = -s$; однако вторые производные

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p}, \quad \frac{\partial^2\varphi}{\partial p\,\partial T} = \frac{\partial v}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2} = \frac{c_p}{T}$$

претерпевают скачок.

Задачи

1. Вывести условия равновесия двух фаз из условия максимума энтропии.
2. Вывести условия равновесия двух фаз из условия минимума свободной энергии.

§ 37. Фазовые превращения первого рода. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Для фазовых переходов первого рода существует связь между теплотой перехода, скачком удельного объема и наклоном кривой перехода. Выражающее эту связь уравнение называется *уравнением Клапейрона — Клаузиуса.*

Для всех точек кривой перехода выполнено условие (3.38):

$$\varphi_1(p,\ T) - \varphi_2(p,\ T) = 0.$$

Продифференцировав это условие, получим

$$\frac{\partial(\varphi_1 - \varphi_2)}{\partial T}\,dT + \frac{\partial(\varphi_1 - \varphi_2)}{\partial p}\,dp = 0. \tag{3.50}$$

Здесь dT и dp относятся к смещению по кривой равновесия, так что $dp = (dp_s/dT)dT$. Учитывая, что $\partial\varphi_1/\partial T = -s_1$, $\partial\varphi_2/\partial T = -s_2$ и $s_2 - s_1 = q_{12}/T$, а также что $\partial\varphi_1/\partial p = v_1$, $\partial\varphi_2/\partial p = v_2$, получим

$$\frac{q_{12}}{v_2 - v_1} = T\frac{dp_s}{dT}. \tag{3.51}$$

Это — уравнение Клапейрона — Клаузиуса. Как сказано, dp_s/dT — производная, взятая вдоль кривой равновесия: например, в случае перехода жидкости в пар это — производная, взятая вдоль кривой зависимости давления насыщенного пара от температуры.

Из уравнения (3.51) можно получить следующее следствие: при переходе из жидкого состояния в парообразное, когда объем увеличивается ($v_2 > v_1$), имеет место поглощение тепла, т. е. $q_{12} > 0$; отсюда следует, что $dp_s/dT > 0$. Аналогичное обычно имеет место и при плавлении тел. Однако имеются исключения. Для случая плавления воды $v_2 < v_1$, так что $q_{12} > 0$; в этом случае $dp_s/dT < 0$ и кривая имеет обратный наклон. Это значит, что при плавлении льда с увеличением давления температура плавления падает.

Задача

Получить приближенную температурную зависимость давления насыщенного пара при следующих упрощающих предложениях: а) температура не слишком близка к критической, т. е. давление пара достаточно мало; б) в рассматриваемом интервале температур теплота испарения q считается постоянной.

Решение. В уравнении Клапейрона — Клаузиуса $dp/dT = q/T(v_2 - v_1)$ (v_2 — удельный объем пара, v_1 — жидкости) в силу условия а) можно пренебречь v_1 по сравнению с v_2 и рассматривать пар как идеальный газ, т. е. положить $v_2 = RT/Mp$, где M — молярная масса, а R — молярная газовая постоянная. В силу условия б) уравнение Клапейрона — Клаузиуса непосредственно интегрируется, и мы получаем

$$p \approx \text{const}\exp\{-qM/RT\}.$$

(Для воды вблизи температуры кипения эта формула является хорошим приближением.)

§ 38. Равновесие трех фаз

Для равновесия трех фаз необходимо, чтобы каждая их пара была в равновесии между собой. Это сейчас же приводит к условиям

$$p_1 = p_2 = p_3 = p, \tag{3.52}$$

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T). \tag{3.53}$$

Таким образом, получаются два уравнения

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T), \tag{3.54}$$

$$\varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T) \tag{3.55}$$

для двух переменных p и T. Поэтому равновесие трех фаз может существовать только при совершенно определенном давлении и определенной температуре. Это — так называемая *тройная точка* (рис. 8).

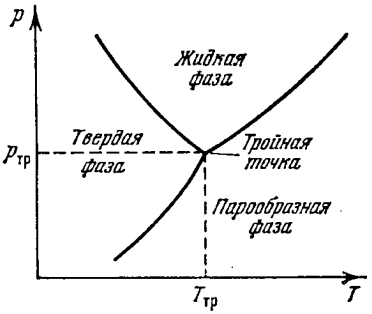


Рис. 8.

Тройная точка для воды имеет следующие координаты:

$t = 0{,}0078\ ^\circ\text{C}$, $p = 0{,}006$ атм.

Задача

Объяснить, почему вблизи тройной точки на плоскости p, T кривая равновесия твердое вещество — пар имеет более крутой наклон к оси температур, чем кривая равновесия жидкость — пар.

Решение. Указанный ход кривых вблизи тройной точки немедленно вытекает из уравнения Клапейрона — Клаузиуса и первого начала термодинамики:

$$q_{\text{возгонки}} = q_{\text{плавления}} + q_{\text{парообразования}},$$

где q — соответствующие теплоты переходов, если учесть при этом, что удельный объем газа значительно больше удельных объемов твердой и жидкой фаз.

§ 39. Поверхность термодинамического потенциала

Вернемся к равновесию двух фаз: жидкой и парообразной. Для перехода из жидкого в парообразное состояние, так же как и для других случаев фазовых превращений первого рода, характерна возможность существования *переохлажденных* и *перегретых* фаз (переохлажденный пар и перегретая жидкость). При определенных условиях, о которых мы скажем ниже (§ 41), тело может находиться в парообразном состоянии при давлениях, превышающих давление насыщения при данной температуре, т. е. для точек, лежащих выше кривой $p = p_s(T)$, и тело может находиться в жидком состоянии для значений p, T, которым соответ-

ствуют точки ниже этой кривой. Это показывает, что фазовый переход в этих случаях происходит не потому, что ниже кривой перехода жидкое состояние (а выше этой кривой — состояние парообразное) становится само по себе неустойчивым, а потому, что ниже кривой перехода относительно более устойчиво парообразное состояние. Термодинамический потенциал для данной массы вещества в жидком состоянии в области значений p, T ниже кривой перехода больше, чем в парообразном, а выше этой кривой — наоборот.

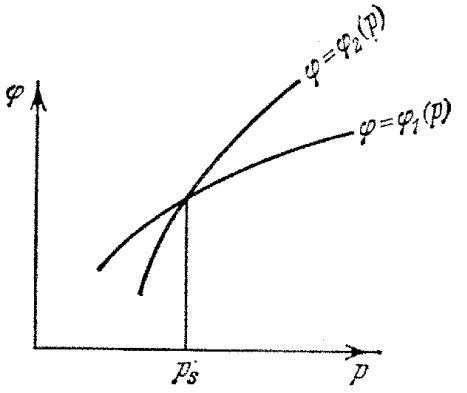


Рис. 9.

Учитывая это, мы можем изобразить на рисунке ход удельного термодинамического потенциала $\varphi = \varphi(p, T)$ в зависимости от давления p (при заданной температуре). Кривые $\varphi = \varphi_1(p)$ для жидкости и $\varphi = \varphi_2(p)$ для пара будут подниматься с возрастанием p, так как $\partial\varphi/\partial p = v > 0$, и будут обращены выпуклостью вверх, так как для обеих кривых, в силу только что сказанного, условие устойчивости состояния $\partial p/\partial v < 0$ выполнено в некоторой области значений по обе стороны от точки перехода $p = p_s$, так что

$$\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial p^2} = \frac{\partial v_1}{\partial p} < 0, \quad \frac{\partial^2\varphi_2}{\partial p} = \frac{\partial v_2}{\partial p} < 0.$$

Таким образом, кривые $\varphi = \varphi_1(p)$ и $\varphi = \varphi_2(p)$ будут иметь вид, показанный на рис. 9.

Для $p > p_s$ будет $\varphi_1 < \varphi_2$, так что минимуму термодинамического потенциала $\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2$ соответствует парообразное состояние всей массы; для $p < p_s$ — жидкое состояние.

Если учесть и изменение температуры, то получится «поверхность термодинамического потенциала» $\varphi = \varphi(p, T)$ в пространстве трех измерений.

§ 40. Критическая точка

Как показывает опыт, кривая перехода (на плоскости p, T) из жидкого в парообразное состояние кончается в некоторой точке — «критической точке», которой соответствуют определенная температура T_k, определенное давление p_k и определенный удельный объем v_k, соответствующий этим величинам T_k и p_k по уравнению состояния. На плоскости v, p критическая точка обозначается через k. Изотермы, проходящие выше этой точки, имеют плавный ход и не содержат горизонтального участка, соответствующего конденсации. При температурах, превышающих крити-

ческую температуру T_k, разница между газом (паром) и жидкостью исчезает. При температурах ниже критической может происходить фазовый переход из жидкого в газообразное состояние и наоборот.

Постараемся выяснить свойства вещества в критической точке и ее окрестности. Для этого найдем вид удельного термодинамического потенциала $\varphi(p, T, v) = f(v, T) + pv$, как функции p, T и v (v — внутренний параметр, § 35) вблизи критической точки. Мы будем предполагать, что $\varphi(p, T, v)$ разлагается вблизи критической точки в ряд по степеням $p - p_k$, $T - T_k$, $v - v_k$. Нужно отметить, что критическое состояние является в физическом отношении особым состоянием; поэтому это предположение может быть оправдано только согласием получающихся из него выводов с опытными фактами.

Как было показано в § 35, для значений p, T и определяемого из условия $\partial\varphi/\partial v = 0$ (т. е. из уравнения состояния $p = -\partial f/\partial v$) соответствующего значения v, для которых вторая производная $\partial^2\varphi/\partial v^2$ положительна ($\partial^2\varphi/\partial v^2 > 0$), мы имеем соответствующее этим p, T и v одно устойчивое состояние нашей однофазной системы. В силу непрерывности функции $\varphi(p, T, v)$, вблизи таких значений p, T, v мы также будем иметь устойчивое состояние однофазной системы, так как всегда в достаточно малой окрестности точки (p, T) величина $\partial^2\varphi/\partial v^2$ (при $\partial\varphi/\partial v = 0$) сохранит положительный знак. В окрестности такой точки будет, таким образом, единственное устойчивое состояние, удельный объем которого v непрерывно изменяется с изменением p и T.

Отсюда вытекает, что условие $\partial^2\varphi/\partial v^2 > 0$ не может выполняться в критической точке, так как при определенных бесконечно близких к p_k и T_k значениях p и T существуют два разных устойчивых состояния — жидкое и газообразное с разными значениями удельного объема v. Возможность отрицательного значения $\partial^2\varphi/\partial v^2$ в критической точке исключается, так как в этом случае критическое состояние было бы неустойчивым.

Мы приходим поэтому к выводу, что в критической точке вторая производная $\partial^2\varphi/\partial v^2$ должна равняться нулю. Итак, при $p = p_k$, $T = T_k$ и $v = v_k$ имеем

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2}\right)_k = 0 \tag{3.56}$$

и, конечно,

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial v}\right)_k = 0. \tag{3.57}$$

Поскольку в критической точке вторая производная $(\partial^2\varphi/\partial v^2)_k$ обращается в нуль, для устойчивости критического состояния необходимо, чтобы и третья производная $(\partial^3\varphi/\partial v^3)_k$ была равна нулю (необходимое условие минимума φ при $\partial\varphi/\partial v = 0$ и $\partial^2\varphi/\partial v^2 =$

$= 0$; это и есть упомянутый в конце § 35 особый случай), а $(\partial^4\varphi/\partial v^4)_k$ была положительна. Таким образом, имеем

$$\left(\frac{\partial^3\varphi}{\partial v^3}\right)_k = 0, \quad \left(\frac{\partial^4\varphi}{\partial v^4}\right)_k > 0. \tag{3.58}$$

[Поскольку при взятии частной производной $\partial\varphi/\partial v$ от функции $\varphi(p, T, v) = f(v, T) + pv$ величины p и T должны оставаться постоянными, то в любой точке должно выполняться соотношение

$$\frac{\partial\varphi}{\partial v} = \frac{\partial f}{\partial v} + p.$$

Аналогично,

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}$$

и вообще

$$\frac{\partial^n\varphi}{\partial v^n} = \frac{\partial^n f}{\partial v^n}, \quad n \geqslant 2.]$$

Но из определения свободной энергии следует, что в любой точке

$$p = -\frac{\partial f}{\partial v} \quad \text{(уравнение состояния)}.$$

Помимо этого уравнения, всюду должны выполняться соотношения

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}, \quad \frac{\partial^3\varphi}{\partial v^3} = \frac{\partial^3 f}{\partial v^3} = -\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial^4\varphi}{\partial v^4} = \frac{\partial^4 f}{\partial v^4} = -\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}. \tag{3.59}$$

Таким образом, в критической точке должны удовлетворяться уравнение состояния

$$p = -\frac{\partial f(v, T)}{\partial v} \tag{3.60}$$

(уравнение состояния должно быть таким, чтобы оно изображало поведение тела вблизи критической точки, так что, конечно, за него нельзя, например, брать уравнение состояния идеального газа) и, кроме того, два уравнения, получающиеся путем приравнивания нулю первой и второй производных выражения (3.60):

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \tag{3.61}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \tag{3.62}$$

(кроме того, должно быть $\partial^3 p/\partial v^3 < 0$).

Решение трех уравнений (3.60), (3.61) и (3.62) дает три величины p_k, T_k, v_k, определяющие критическое состояние.

В силу сделанного предположения о разложимости φ в ряд Тейлора, можем в окрестности критической точки представить φ

в следующем виде:

$$\varphi(p, T, v) = f(v, T) + pv = pv + f(v_k, T) + (v - v_k) f_v(v_k, T) + \\ + \frac{1}{2}(v - v_k)^2 f_{vv}(v_k, T) + \frac{1}{3!}(v - v_k)^3 f_{vvv}(v_k, T) + \\ + \frac{1}{4!}(v - v_k)^4 f_{vvvv}(v_k, T) + \ldots, \quad (3.63)$$

где введены обозначения: $f_v(v, T) = \partial f/\partial v$, $f_{vv} = \partial^2 f/\partial v^2$ и т. д. Учитывая уравнения (3.59) — (3.62) и вводя обозначение $\tau = T - T_k$, можем написать

$$f(v_k, T) = f(v_k, T_k) + \tau s_k,$$
$$f_v(v_k, T) = f_v(v_k, T_k) + \tau f_{vT}(v_k, T_k) = -p_k - \tau p_T,$$
$$f_{vv}(v_k, T) = f_{vv}(v_k, T_k) + \tau f_{vvT}(v_k, T_k) = -p_v - \tau p_{vT} = -\tau p_{vT} + \ldots, \quad (3.64)$$
$$f_{vvv}(v_k, T) = -\tau p_{vvT} + \ldots,$$
$$f_{vvvv}(v_k, T) = -p_{vvv},$$

где введены обозначения:

$$s_k = \left(\frac{\partial f(v, T)}{\partial T}\right)_{v=v_k, T=T_k} = s(v_k, T_k),$$
$$p_T = \left(\frac{\partial p(v, T)}{\partial T}\right)_{v=v_k, T=T_k}, \quad p_v = \left(\frac{\partial p(v, T)}{\partial v}\right)_{v=v_k, T=T_k},$$
$$p_{vT} = \left(\frac{\partial^2 p(v, T)}{\partial v \partial T}\right)_{v=v_k, T=T_k}, \quad p_{vvv} = \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{v=v_k, T=T_k}, \ldots$$

Здесь всюду сохранены первые неисчезающие члены разложения по τ. Подставляя (3.64) в (3.63) и полагая $\pi = p - p_k$, $\omega = v - v_k$, получим

$$\varphi(p, T, v) = \varphi(p_k, T_k, v_k) + \pi v_k - \tau s_k + (\pi - \tau p_T)\omega - \\ - p_{vT}\frac{\tau\omega^2}{2} - p_{vvT}\frac{\tau\omega^3}{3!} - p_{vvv}\frac{\omega^4}{4!}. \quad (3.65)$$

Условие равновесия дает уравнение

$$\frac{\partial\varphi}{\partial v} = (\pi - \tau p_T) - p_{vT}\tau\omega - p_{vvT}\frac{\tau\omega^2}{2} - p_{vvv}\frac{\omega^3}{6} = 0. \quad (3.66)$$

Определяющая устойчивость состояния вторая производная равна

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial v^2} = -p_{vT}\tau - p_{vvT}\tau\omega - p_{vvv}\frac{\omega^2}{2}. \quad (3.67)$$

Чтобы решить уравнение (3.66), выражающее условие равновесия,

введем обозначения:

$$\xi = \omega + \tau \frac{p_{vvT}}{p_{vvv}}, \quad B = 6\tau \frac{p_{vT}}{p_{vvv}}, \quad A = -\frac{6(\pi - \tau p_T)}{p_{vvv}}. \tag{3.68}$$

Тогда, пренебрегая всеми степенями τ и π выше первой, приведем уравнение (3.66) к виду

$$\xi^3 + B\xi + A = 0, \tag{3.69}$$

а для второй производной получим

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = -\frac{1}{2} p_{vvv} \left\{ \xi^2 + \frac{1}{3} B \right\}. \tag{3.70}$$

Нахождение значения ω, соответствующего равновесию, сводится, таким образом, к решению кубического уравнения (3.69). Дискриминант этого уравнения, определяющий, как известно из алгебры, свойства его корней, равен

$$\Delta = \frac{1}{4} A^2 + \frac{1}{27} B^3 = \frac{36}{p_{vvv}^2} \left\{ \frac{1}{4} (\pi - \tau p_T)^2 + \frac{2}{9 p_{vvv}} \tau^3 p_{vT}^3 \right\}. \tag{3.71}$$

Если $\Delta > 0$, то уравнение (3.69) имеет один действительный корень (и два комплексных). Это, следовательно, область значений π и τ, при которых возможна только одна фаза. При $\Delta < 0$ уравнение (3.69) имеет три действительных корня. Легко видеть из (3.70), что для наименьшего и наибольшего из них $\partial^2\varphi/\partial v^2 > 0$; эти корни соответствуют устойчивым состояниям равновесия; для

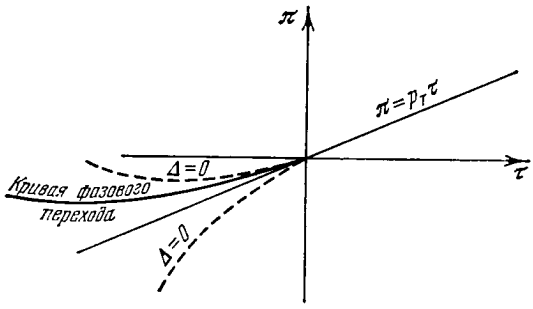


Рис. 10.

третьего корня $\partial^2\varphi/\partial v^2 < 0$; он соответствует неустойчивому состоянию.

При значениях τ и π, для которых $\Delta < 0$, мы имеем, таким образом, два самих по себе устойчивых состояния — жидкое и парообразное. В этой области лежит кривая фазового перехода первого рода: жидкость — пар (рис. 10). Эта область двух устойчивых состояний, как видно из (3.71), ограничена двумя ветвями

полукубической параболы $\Delta = 0$, уравнение которой

$$\pi = p_T\tau \pm \frac{2\sqrt{2}}{3}\left(\frac{p_{vT}^3\tau^3}{p_{vvv}}\right)^{1/2}. \qquad (3.72)$$

Обе ветви в критической точке $\pi = 0$, $\tau = 0$ касаются прямой $\pi = p_T\tau$. Эта прямая дает, таким образом, направление подхода кривой фазового перехода к критической точке.

Парообразное состояние соответствует тому решению уравнения (3.69), для которого $\omega = \omega_1$ (а значит, и $v = v_k + \omega_1$) имеет большее значение; жидкому состоянию соответствует меньший корень $\omega = \omega_2$ уравнения (3.69), ему соответствует меньшее значение удельного объема.

В области, где возможны два состояния, $\Delta = \frac{1}{4}A^2 + \frac{1}{27}B^3 < 0$ и, следовательно, $A = \frac{2}{3\sqrt{3}}(-B)^{3/2}\Theta$, причем $|\Theta| < 1$. Поэтому уравнение (3.69) можно переписать в следующем виде:

$$\left(\frac{\xi}{(-B)^{1/2}}\right)^3 - \frac{\xi}{(-B)^{1/2}} + \frac{2}{3\sqrt{3}}\Theta = 0. \qquad (3.73)$$

Отсюда видно, что корни ξ_1 и ξ_2 пропорциональны $(-B)^{1/2}$ и лежат между $\pm(-B)^{1/2}$. Следовательно, поскольку B пропорционально τ, можно написать

$$\xi_1 = a_1(-\tau)^{1/2}, \quad \xi_2 = a_2(-\tau)^{1/2}, \qquad (3.74)$$

где a_1 и a_2 — постоянные. Следовательно, в силу (3.68) имеем (удерживая только старшие члены по τ) для удельных объемов жидкости и пара выражения

$$v_1 = v_k + a_1(-\tau)^{1/2}, \quad v_2 = v_k + a_2(-\tau)^{1/2}. \qquad (3.75)$$

Таким образом, мы приходим к выводу, что удельные объемы жидкости и пара вблизи критической точки отличаются от критического удельного объема на величины, пропорциональные $|T_k - T|^{1/2}$. Их разность тоже, очевидно, пропорциональна $|T_k - T|^{1/2}$.

Найдем еще зависимость теплоты перехода от $T_k - T$. Теплота перехода равна (§ 37)

$$q = T(s_1 - s_2) = -T\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} - \frac{\partial\varphi_2}{\partial T}\right). \qquad (3.76)$$

Дифференцируя (3.65), получаем

$$\frac{\partial\varphi}{\partial T} = -s_k - p_T\omega - p_{vT}\frac{\omega^2}{2} + \ldots \qquad (3.77)$$

Заметим, что достаточно дифференцировать это выражение только по τ, входящему явно, так как член $\frac{\partial\varphi}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial T}$, который нужно

еще прибавить, чтобы учесть зависимость φ от T через v, равен нулю для состояния равновесия ($\partial\varphi/\partial v = 0$). Из (3.77) находим для разности производных в жидком и парообразном состояниях

$$\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} - \frac{\partial\varphi_2}{\partial T} = -p_T(\omega_1 - \omega_2). \tag{3.78}$$

Поскольку $\omega_1 - \omega_2$ пропорционально $|T_k - T|^{1/2}$, из (3.78) мы получаем *), что

$$q = |T_k - T|^{1/2}\,\text{const}. \tag{3.79}$$

В качестве примера нахождения критических значений по уравнению состояния рассмотрим случай, когда тело можно считать удовлетворяющим уравнению состояния Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Применяя (3.61) и (3.62), получим уравнения

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0.$$

Решение этих трех уравнений с тремя неизвестными даст значения v_k, T_k, p_k для критической точки. Решая систему двух последних уравнений (3.81), находим

$$v_k = 3b, \quad T_k = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}. \tag{3.80}$$

Подставляя эти значения в уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, находим

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \tag{3.81}$$

Таким образом, из критических данных можно найти a и b и наоборот.

Характерная особенность критического состояния, как следует из равенства нулю $\partial p/\partial v$ и $\partial^2 p/\partial v^2$, состоит в том, что изотермическая работа при сжатии тела в этом состоянии очень мала: она пропорциональна четвертой степени сжатия ($v - v_k$), а не квадрату сжатия, как обычно. Поэтому в критической точке однородность тела легко нарушается. С этим связано явление помутнения тела вблизи критической точки, так называемая «критическая опалесценция».

*) Несколько иной вывод этой формулы содержится в книге: *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— 3-е изд.— М.: Наука, 1976, ч. 1, § 152.— (Теоретическая физика, т. V).

Задачи

1. Вычислить с точностью до членов второго порядка малости коэффициент Джоуля — Томсона $(\partial T/\partial p)_H$ для разреженного газа Ван-дер-Ваальса; определить температуру T_i, при которой эффект Джоуля — Томсона исчезает (так называемая «температура инверсии»), и выразить ее через критическую температуру T_k.

Решение. На основании (1.84) имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{C_p}. \qquad \text{(а)}$$

Пользуясь равенством (2.113) § 22, получим

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(б)}$$

Производную $(\partial V/\partial T)_p$ легко выразить с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса, что в выбранном приближении дает

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RVT}\right).$$

Подставляя последнее выражение в (б) и (а), окончательно получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right),$$

откуда, учитывая (3.80), находим

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4}T_k.$$

2. Вывести «приведенное уравнение состояния» газа Ван-дер-Ваальса, т. е. уравнение состояния в безразмерных переменных

$$\pi = p/p_k, \quad \varphi = V/V_k, \quad \vartheta = T/T_k,$$

где p_k, T_k, V_k — критические давление, температура и объем. Вычислить величину RT/pV в критической точке.

Ответ.

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta, \qquad \frac{RT_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3}.$$

(Для идеального газа величина RT/pV равняется единице, между тем как для реальных газов она может достигать значения до 3,5.)

§ 41. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Во всех разобранных до сих пор вопросах мы считали, что свободная энергия и внутренняя энергия системы, состоящей из двух или нескольких фаз, равны сумме энергий отдельных фаз, каждую из которых мы считали однородной, а свободную энергию каждой фазы просто пропорциональной ее массе. Очевидно, что при этом мы пренебрегали, во-первых, энергией взаимодействия фаз друг с другом и, во-вторых, тем, что вблизи поверхности фазы состояние вещества в ней может отличаться от состояния внутри фазы.

Влияние обоих этих обстоятельств будет расти вместе с увеличением поверхности фаз. Поэтому если вещество находится в мелко раздробленном состоянии, когда отношение поверхности фазы к ее объему велико или когда нас вообще интересуют именно явления, связанные с изменением поверхности фаз, то необходимо учитывать *неаддитивность свободной энергии.*

Если линейные размеры фаз не очень малы, а именно, если они значительно больше, чем радиус действия сил межмолекулярного взаимодействия (10^{-7} см), и много больше, чем толщина поверхностного слоя фазы с измененными свойствами (тоже определяемой тем же радиусом действия), то учесть неаддитивность свободной энергии можно сравнительно просто. В этом случае, очевидно, отклонение энергии от аддитивности будет пропорционально величине поверхности раздела фаз, так что для свободной энергии двух фаз мы можем написать

$$\Psi = m_1 f_1(v_1,\ T) + m_2 f_2(v_2,\ T) + \alpha S. \tag{3.82}$$

Здесь S — величина поверхности раздела фаз, а α — величина, зависящая от состояния обеих фаз и температуры. Эта функция состояния α называется *поверхностным натяжением* для рассматриваемой границы раздела. Оно равно зависящей от поверхности свободной энергии, отнесенной к единице поверхности.

Если поверхность изменяется изотермически и обратимо без изменения объемов и масс обеих фаз, то работа равна уменьшению свободной энергии:

$$dW = -d\Psi = -\alpha\, dS. \tag{3.83}$$

Эта формула для работы и служит обычно для определения поверхностного натяжения (в элементарном изложении говорят обычно о потенциальной энергии поверхности, но мы уже видели, что точнее нужно говорить о ее *свободной энергии*). Отсюда видно, что наше определение поверхностного натяжения совпадает с обычным.

Полная энергия находится из свободной энергии по формуле

$$E = \Psi - T\frac{\partial \Psi}{\partial T} = m_1\varepsilon_1(v_1, T) + m_2\varepsilon_2(v_2, T) + S\left(\alpha - T\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right). \tag{3.84}$$

В выражение для полной энергии входит поверхностная энергия, равная $S(\alpha - T\,\partial\alpha/\partial T)$.

Задача

Предполагая известной зависимость поверхностного натяжения α от температуры T (от величины поверхности F пленки α не зависит), вычислить тепловой эффект изотермического расширения пленки, а также изменение температуры при адиабатическом расширении. Подсчитать числен-

ную величину теплового эффекта расширения поверхности на 1 см² для воды.

Решение. Для нашей системы, очевидно, имеем

$$dQ = T\,dS = dE - \alpha\,dF, \qquad \text{(а)}$$

где E и S — энергия и энтропия пленки. Используя условие существования полного дифференциала функции $\Psi = E - TS$, находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T = -\frac{d\alpha}{dT},$$

откуда

$$(dQ)_T = -T\frac{d\alpha}{dT}\,dF.$$

Записав соотношение (а) в переменных T, F и вводя теплоемкость $C_F = (dQ/dT)_F = (\partial E/\partial T)_F$, получаем на основании второго начала

$$\left(\frac{\partial E}{\partial F}\right)_T - \alpha = -T\frac{d\alpha}{dT}$$

и, следовательно,

$$(dT)_{\text{адиаб}} = \frac{T}{C_F}\frac{d\alpha}{dT}\,dF.$$

Отметим, что величина $d\alpha/dT$ почти всегда отрицательна, т. е. изотермическое расширение пленки требует подвода тепла, а адиабатическое сопровождается охлаждением.

§ 42. Роль поверхностного натяжения при образовании новой фазы. Зародыши

Вопрос о фазовых переходах был рассмотрен в §§ 36—40 без учета поверхностной энергии. Поэтому сделанные там выводы относятся к случаю, когда граница раздела между фазами достаточно плоская (имеет малую кривизну). В большинстве случаев, однако, фазовые переходы происходят так, что одна из фаз образуется в мелкодисперсном виде (образование жидкости из пара в виде мелких капелек тумана, выпадение мелких кристаллов из расплава, образование пузырьков при кипении жидкости и т. д.). Для системы, находящейся в мелкодисперсном виде, отношение поверхности к объему становится очень большим, и поэтому поверхностная энергия здесь может играть, и действительно играет, существенную роль. Учет ее объясняет ряд явлений, имеющих место, например, при конденсации пара, кристаллизации и т. д.

Рассмотрим переход из парообразного состояния в жидкое, образование капли жидкости в паре этой жидкости.

Найдем условия равновесия для капли, находящейся в паре (рис. 11). Состояние системы будем определять давлением и температурой. Для того чтобы найти условия равновесия, нужно исследовать термодинамический потенциал $\Phi(p, T; v_1, v_2, m_1)$ (ср. § 36) и найти его минимум с учетом поверхностной свободной энергии. В рассматриваемом случае термодинамический потенциал

дается выражением

$$\Phi = \Psi + pV = m_1(f_1 + pv_1) + m_2(f_2 + pv_2) + \alpha S. \qquad (3.85)$$

Здесь m_1, $m_2 = m - m_1$ и v_1, v_2 — соответственно массы и удельные объемы первой (жидкой) и второй (парообразной) фаз; давление p, так же как в §§ 35—40, рассматриваем как внешний параметр; $f_1 = f_1(v_1, T)$ и $f_2 = f_2(v_2, T)$ — удельные свободные энергии; S — площадь поверхности капли; α — поверхностное натяжение на границе фаз. Поверхностное натяжение α является функцией T и, строго говоря, функцией v_1 и v_2; однако зависимость α от v_1 и v_2 мы учитывать не будем.

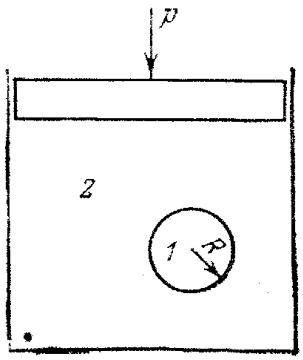


Рис. 11.

Капля жидкости будет иметь шарообразную форму. Это вытекает из условия равновесия, если требовать минимума Ф, варьируя форму капли при постоянных m_1, v_1, v_2. Тогда в Ф изменяется только член αS, и минимум Ф будет соответствовать шарообразной форме, для которой поверхность S минимальна при заданном объеме капли.

Теперь мы можем рассматривать в качестве независимых внутренних параметров задачи, которые нужно варьировать при отыскании равновесия, величины v_1, v_2 и m_1, остальные величины — масса второй фазы m_2, радиус капли R и ее поверхность S — связаны с ними равенствами: $m_2 = m - m_1$, $4\pi R^3/3 = m_1 v_1$, $S = 4\pi R^2$.

Для того чтобы написать условие равновесия, нужно найти производные Ф по v_1, v_2 и m_1 и приравнять их нулю. Дифференцируя Ф по v_2, находим

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_2} = m_2\left(\frac{\partial f_2}{\partial v_2} + p\right) = 0, \qquad (3.86)$$

так что

$$p_2 = -\frac{\partial f_2}{\partial v_2} = p. \qquad (3.87)$$

Это — тривиальный результат: давление пара равно давлению на поршень. Продифференцировав Ф по удельному объему капли, найдем

$$\frac{\partial \Phi}{\partial v_1} = m_1\left(\frac{\partial f_1}{\partial v_1} + p\right) + \alpha\left(\frac{\partial S}{\partial v_1}\right)_{m_1} = m_1(-p_1 + p) + \alpha\left(\frac{\partial S}{\partial v_1}\right)_{m_1} = 0. \qquad (3.88)$$

Таким образом, давление внутри капли p_1 не равно p, а равно

$$p_1 = p + \frac{\alpha}{m_1}\left(\frac{\partial S}{\partial v_1}\right)_{m_1}. \qquad (3.89)$$

Вычислим второй член. Так как $\partial v_1/\partial R = 4\pi R^2/m_1$, то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v_1}\right)_{m_1} = \frac{\partial S}{\partial R}\frac{1}{(\partial v_1/\partial R)_{m_1}} = \frac{\partial S}{\partial R}\frac{m_1}{4\pi R^2} = \frac{2m_1}{R}, \tag{3.90}$$

$$p_1 = p + \frac{\alpha}{4\pi R^2}\frac{\partial S}{\partial R}, \tag{3.91}$$

или

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R}. \tag{3.92}$$

Последняя формула показывает, что на поверхности раздела двух фаз — капли и пара — существует *скачок давлений*, равный $2\alpha/R$.

Будем изменять теперь m_1, оставляя постоянными v_1 и v_2; это соответствует переходу жидкости из капли в пар и обратно. Нужно заметить, что этот процесс испарения и конденсации, происходящий с участием диффузии, значительно более продолжителен, чем процесс выравнивания давления.

Дифференцируя Ф по m_1, находим

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_1}\right)_{v_1 v_2} = f_1 + pv_1 - f_2 - pv_2 + \alpha\left(\frac{\partial S}{\partial m_1}\right)_{v_1 v_2}. \tag{3.93}$$

Подсчитываем $\partial S/\partial m_1$:

$$\frac{\partial S}{\partial m_1} = \frac{\partial S/\partial R}{(\partial m_1/\partial R)_{v_1 v_2}} = \frac{\partial S}{\partial R}\frac{v_1}{4\pi R^2} = \frac{2v_1}{R}. \tag{3.94}$$

Таким образом,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_1} = f_1 + pv_1 - f_2 - pv_2 + \frac{\alpha v_1}{4\pi R^2}\frac{\partial S}{\partial R} =$$

$$= f_1 + pv_1 - f_2 - pv_2 + \frac{2\alpha v_1}{R}. \tag{3.95}$$

Введем удельные термодинамические потенциалы жидкости и пара:

$$\varphi_1(p_1, T) = f_1(v_1, T) + p_1 v_1, \quad \varphi_2(p_2, T) = f_2(v_2, T) + pv_2.$$

Тогда

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_1} = \varphi_1(p_1) - \varphi_2(p). \tag{3.96}$$

При этом считаем, что условия равновесия $\partial\Phi/\partial v_1 = 0$ и $\partial\Phi/\partial v_2 = 0$ выполнены, так что

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R}. \tag{3.97}$$

Для краткости пишем $\varphi_1(p_1)$ вместо $\varphi_1(p_1, T)$.

Пусть мы имеем перенасыщенный пар, так что $p > p_s(T)$, причем давление насыщенного пара p_s определяется условием $\varphi_1(p_s) = \varphi_2(p_s)$, т. е. равновесием на плоской границе фаз.

На плоской границе ($R=\infty$) пар при давлении p будет конденсироваться. Посмотрим, как будет при этих условиях вести себя капля радиуса R. Для этого исследуем знак и величину $\partial\Phi/\partial m_1$ в зависимости от радиуса капли R.

Если капля мала, то $p_1 > p$, и так как $\partial\varphi/\partial p = v > 0$, то и $\varphi_1(p_1) > \varphi_2(p)$, и имеем $\partial\Phi/\partial m_1 > 0$. Если же $R=\infty$ (плоская поверхность), то, так как $p > p_s$ и равновесие соответствует жидкому состоянию, $\varphi_1(p_1) < \varphi_2(p)$ и $\partial\Phi/\partial m_1 < 0$. В точке, где $\varphi_1(p_1) = \varphi_2(p)$, $\partial\Phi/\partial m_1 = 0$ и Φ имеет максимум (рис. 12). Соответствующий этому максимуму радиус капли есть R_k. Этот *критический радиус* R_k мы найдем из уравнения

$$\varphi_1\left(p + \frac{2\alpha}{R_k}\right) = \varphi_2(p). \tag{3.98}$$

Используя графическую зависимость $\partial\Phi/\partial m_1$ от R, можно построить график изменения Φ в зависимости от радиуса R, как показано на рис. 12. Из этой зависимости термодинамического потенциала от радиуса капли получаются следующие выводы.

Если в перенасыщенный пар внести каплю с радиусом, бóльшим критического, то рост капли будет связан с уменьшением термодинамического потенциала; следовательно, будет происходить конденсация. Если же радиус капли меньше критического,

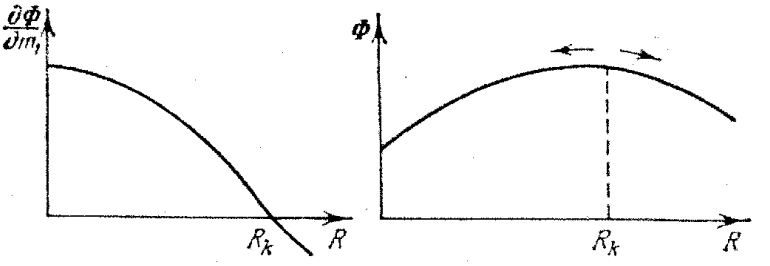


Рис. 12.

то будет происходить испарение капли; она исчезнет, так как при росте капли термодинамический потенциал растет.

В общих чертах можно сказать, что дело сводится к тому, что при малых каплях поверхностная свободная энергия αS, пропорциональная R^2, растет быстрее, чем уменьшается пропорциональный R^3 объемный член в термодинамическом потенциале. Поэтому при малых каплях рост их оказывается «термодинамически невыгодным» — он ведет к росту термодинамического потенциала, и конденсация невозможна. При больших же каплях, начиная с $R=R_k$, убывание объемного члена перевешивает рост поверхностного, и делается возможной конденсация.

Таким образом, для конденсации пересыщенного пара необходимо присутствие в нем *зародышей конденсации* — капель радиуса, превышающего критический. Пересыщенный пар без зародышей может существовать, не конденсируясь, очень долго. Его

состояние является примером метастабильного состояния. Вычислим критический радиус капли. Для малых $p_1 - p$ имеем

$$\varphi_1(p_1) = \varphi_1(p) + \frac{\partial \varphi_1}{\partial p}(p_1 - p), \tag{3.99}$$

и так как $\partial\varphi_1/\partial p = v_1$, $p_1 - p = 2\alpha/R$, то

$$\varphi_1(p_1) = \varphi_1(p) + \frac{2\alpha v_1}{R}, \tag{3.100}$$

так что уравнение для критического радиуса R_k можно написать в следующем виде:

$$\varphi_1(p) - \varphi_2(p) = -\frac{2\alpha v_1}{R_k}. \tag{3.101}$$

Далее,

$$\varphi_1(p) - \varphi_2(p) = \varphi_1(p_s) + \frac{\partial \varphi_1}{\partial p}(p - p_s) - \varphi_2(p_s) - \frac{\partial \varphi_2}{\partial p}(p - p_s). \tag{3.102}$$

Предполагая, что пересыщение невелико, и учитывая, что $\varphi_1(p_s) = \varphi_2(p_s)$, имеем

$$\varphi_1(p) - \varphi_2(p) = (v_2 - v_1)(p_s - p). \tag{3.103}$$

Тогда уравнение для R_k будет иметь вид

$$(v_2 - v_1)(p - p_s) = \frac{2\alpha v_1}{R_k}, \tag{3.104}$$

откуда

$$R_k = \frac{2\alpha v_1}{(v_2 - v_1)(p - p_s)}. \tag{3.105}$$

Из этой формулы видно, что критический радиус пропорционален поверхностному натяжению. Член $(p - p_s)$ в знаменателе показывает, что чем более пересыщен пар, тем меньше R_k, а следовательно, тем скорее начнется конденсация.

Подобные же условия имеют место во всех случаях переходов первого рода.

Здесь возможны метастабильные состояния одной из фаз, и для появления другой фазы необходимо наличие зародышей размером, превышающим критический.

При испарении массы жидкости роль этих зародышей играют пузырьки пара, при кристаллизации жидкости — кристаллики. Качественно в случае кристаллизации дело обстоит так же, как и при конденсации пара. При более точном решении нужно учитывать, что поверхностное натяжение для кристалла, вообще говоря, различно для различных его граней, так что поверхностная свободная энергия будет равна $\sum \alpha_i S_i$, где суммирование произ-

водится по всем граням кристалла (S_i — площадь i-й грани, α_i — поверхностное натяжение i-й грани).

Заметим, что роль зародышей при конденсации и кристаллизации могут играть не только капли или кристаллики данного вещества, но и частицы постороннего вещества (пыль). Эту роль они будут играть в том случае, если поверхностное натяжение на границе постороннего вещества и рассматриваемой жидкости в случае конденсации значительно меньше, чем на границе жидкости и ее пара. Тогда такая частица, покрытая даже только тонким слоем жидкости, будет вести себя, как капля жидкости того же размера, и будет вызывать конденсацию.

Поэтому, чтобы получить переохлажденный пар или переохлажденную жидкость, нужно освободить вещество от пыли и устранить доступ пыли в сосуд путем предварительной очистки и употребления запаянных сосудов. При этих мерах предосторожности удается, например, переохлаждать воду и другие жидкости на десятки градусов и переводить их в очень вязкое стеклообразное состояние, которое благодаря чрезвычайно высокой вязкости оказывается уже практически устойчивым, некристаллизующимся.

§ 43. Конденсация электрически заряженных капель

Если на каплях, находящихся в паре, возникает электрический заряд, то его присутствие существенно влияет на конденсацию пара и вызывает рост даже самых маленьких капель. Влияние зарядов на конденсацию играет роль при конденсации паров воды в атмосфере в облака и туман, в частности при дожде и грозе. Конденсация паров при появлении в паре ионов используется в важном физическом приборе — в *камере Вильсона*.

Влияние электрических зарядов на конденсацию связано с тем, что в этом случае, помимо объемного и поверхностного членов свободной энергии, играет роль еще и *энергия электрического поля*, зависящая от размера капли. Наличие заряда и энергии его поля, в противоположность поверхностному натяжению, облегчает конденсацию.

Термодинамический потенциал системы, состоящей из пара и одной капли, можем написать в следующем виде:

$$\Phi = m_1(f_1 + pv_1) + m_2(f_2 + pv_2) + \alpha S + \Psi_э. \qquad (3.106)$$

Здесь $\Psi_э$ — свободная энергия электрического поля. Обозначив через ε диэлектрическую проницаемость жидкости и считая диэлектрическую проницаемость пара равной единице, имеем (§ 14)

$$\Psi_э = \int\limits_{V_1} \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} dV + \int\limits_{V_2} \frac{E^2}{8\pi} dV, \qquad (3.107)$$

где E — напряженность электрического поля, а V_1 и V_2 — объемы капли и пара. Капля имеет форму шара. Мы считаем, что на капле имеется *один сосредоточенный заряд* e (ион). Можно показать, что $\Psi_э$ будет иметь минимум, если заряд расположен в центре капли [10], так что это положение соответствует равновесию. В таком случае электрическое поле E радиально и равно

$$E = \frac{e}{\varepsilon r^2} \text{ для } r < R, \qquad E = \frac{e}{r^2} \text{ для } r > R.$$

Свободная энергия поля равна

$$\Psi_э = \frac{e^2}{2}\left\{\int_a^R \frac{dr}{\varepsilon r^2} + \int_R^\infty \frac{dr}{r^2}\right\} = \frac{e^2(1-1/\varepsilon)}{2R} + \frac{e^2}{2a\varepsilon},$$

где a — радиус иона.

Итак, свободная энергия электрического поля равна

$$\Psi_э = \frac{e^2(1-1/\varepsilon)}{2R} + \text{const}.$$

Мы видим, что Ф отличается от его выражения для незаряженной капли тем что зависящий только от R член αS заменяется на также зависящее только от R выражение $\alpha S + \Psi_э$. Поэтому мы можем воспользоваться формулами (3.85), (3.91) и (3.93) предыдущего параграфа, заменив в них αS на $\alpha S + \Psi_э$. Условие $\partial\Phi/\partial v_2 = 0$ даст так же, как прежде, $p_2 = p$. Из условия $\partial\Phi/\partial v_1 = 0$, если в (3.91) $\alpha\,\partial S/\partial R$ заменить на

$$\frac{\partial}{\partial R}(\alpha S + \Psi_э) = 8\pi R\alpha - \frac{e^2(1-1/\varepsilon)}{2R^2},$$

теперь получаем

$$p_1 = p + \frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2(1-1/\varepsilon)}{8\pi R^4}. \tag{3.108}$$

Это *формула Дж. Дж. Томсона* (у него вместо $1-1/\varepsilon$ стоит 1, так как он принимал, что заряд распределен по поверхности капли, что практически для жидкостей, у которых ε равно нескольким единицам, дает несущественное отличие).

Выражение для $\partial\Phi/\partial m_1$ при такой замене αS на $\alpha S + \Psi_э$ будет иметь вид

$$\frac{\partial\Phi}{\partial m_1} = \Psi_1 + pv_1 - \Psi_2 - pv_2 + v_1\left\{\frac{2\alpha}{R} - \frac{e^2(1-1/\varepsilon)}{8\pi R^4}\right\}. \tag{3.109}$$

Таким образом, вводя удельные термодинамические потенциалы, как и прежде, имеем

$$\frac{\partial\Phi}{\partial m_1} = \varphi_1(p_1) - \varphi_2(p). \tag{3.110}$$

Формула (3.108) показывает, что для очень маленьких капель всегда $p_1 < p$, причем разница между p_1 и p может быть очень велика. Поэтому не только для пересыщенного пара, когда $\varphi_1(p) < \varphi_2(p)$, но и для ненасыщенного пара, когда $\varphi_1(p) > \varphi_2(p)$, в случае очень маленькой заряженной капли при достаточно малом ее радиусе $\partial\Phi/\partial m_1$ отрицательно, и такая капля будет расти. Именно это явление используется в камере Вильсона: появление иона сразу вызывает конденсацию на нем пара.

Поведение заряженных капель большей величины зависит от того, насколько давление p отличается от давления насыщенных паров p_s. Для исследования этого вопроса разложим выражение $\varphi_1(p_1) - \varphi_2(p)$ в (3.110) в ряд по степеням $p_1 - p_s$ и $p - p_s$, аналогично тому, как на с. 135. Тогда получим

$$\partial\Phi/\partial m_1 = (p - p_s)(v_1 - v_2) + (p_1 - p)v_1.$$

Вводя обозначение

$$R' = \left[\frac{e^2(1 - 1/\varepsilon)}{4n\alpha}\right]^{1/3} \tag{3.111}$$

(R' зависит от свойств жидкости и заряда капли, но не от давления пара), равенство (3.111) можем записать так:

$$p_1 - p = \frac{2\alpha}{R}\left(1 - \frac{R'^3}{4R^3}\right).$$

Легко убедиться, что это выражение имеет максимум при $R = R'$, причем максимальное значение $p_1 - p$ равно

$$p_1 - p = \frac{3\alpha}{2R}.$$

Величину $\partial\Phi/\partial m_1$ можно записать в виде

$$\frac{\partial\Phi}{\partial m_1} = (p - p_s)(v_1 - v_2) + \frac{2\alpha v_1}{R}\left(1 - \frac{R'^3}{4R^3}\right);$$

ее максимум лежит, очевидно, тоже при $R = R'$ и равен

$$(p - p_s)(v_1 - v_2) + \frac{3\alpha v_1}{2R'}.$$

Если это максимальное значение $\partial\Phi/\partial m_1$ отрицательно, то, очевидно, $\partial\Phi/\partial m_1$ отрицательно для всех значений R. Это будет при

$$(p - p_s)(v_2 - v_1) > \frac{3\alpha v_1}{2R'}; \tag{3.112}$$

следовательно, при достаточном пересыщении капли любого размера растут. Именно эта область пересыщения используется при работе камеры Вильсона. В этом случае появление иона сразу

вызывает конденсацию пара и неограниченный рост заряженной капли.

Если максимальное значение $\partial\Phi/\partial m_1$ положительно, т. е.

$$(p - p_s)(v_2 - v_1) < \frac{3\alpha v_1}{2R'}, \tag{3.113}$$

и поскольку при $R \to 0$ величина $\partial\Phi/\partial m_1 < 0$, то существует R, при котором $\partial\Phi/\partial m_1$ обращается в нуль. Если, кроме того, пар пересыщенный, т. е. $p > p_s$, то $\partial\Phi/\partial m_1$ обращается в нуль при двух значениях R: $R = R_1$ и $R = R_2$, так как в этом случае при $R \to \infty$ величина $\partial\Phi/\partial m_1$ опять становится отрицательной. Нахождение этих значений R сводится к решению уравнения $\partial\Phi/\partial m_1 = 0$.

Введем обозначения

$$x = \frac{R'}{R}, \quad b = \frac{(p - p_s)(v_2 - v_1)}{2\alpha v_1} R' = \frac{R'}{R_k};$$

здесь через R_k обозначен *критический радиус*, который имела бы капля при том же давлении пара, если бы заряда на ней не было [по формуле (3.105)]. В этих переменных в силу (3.112) уравнение $\partial\Phi/\partial m_1 = 0$ приводится к уравнению четвертой степени

$$x^4 - 4x + 4b = 0. \tag{3.114}$$

При $b < 3/4$, когда $R' < (3/4)R_k$, т. е. для не очень сильно пересыщенного пара, уравнение (3.114), как можно убедиться, имеет два действительных положительных корня x_1 и x_2, один из которых близок к b, а другой — к $\sqrt[3]{4}$ [11]:

$$x_1 = b\left(1 + \frac{1}{4}b^3 + \ldots\right), \quad x_2 = \sqrt[3]{4}\left(1 - \frac{1}{3\sqrt[3]{4}}b + \ldots\right).$$

Этим корням соответствуют значения $R_1 \approx R_k$ и $R_2 \approx 0{,}63R'$. При значении $R = R_2$ величина Ф имеет минимум, при значении $R = R_1$ — максимум. Таким образом, в рассматриваемом случае ($0 < b < 3/4$ при R, большем чем R_1) величина $\partial\Phi/\partial m_1$ всегда отрицательна, так что капли радиуса $R > R_1$ всегда растут. Величина R_1 играет в этом случае роль критического радиуса, определяющего размер заведомо растущей капли. Впрочем, в отличие от незаряженных капель, здесь капли радиуса, меньшего чем R_1, будут уменьшаться только до определенного предела, так как при $R \to 0$ величина Ф растет.

В случае ненасыщенного пара, когда $b < 0$, можно убедиться, что уравнение $x^4 - 4x + 4b = 0$ имеет только один действительный положительный корень, который при $p \to p_s$ стремится к $x_2 \approx \sqrt[3]{4}$, а при увеличении разности $p_s - p$ корень x_2 неограниченно растет. Таким образом, для ненасыщенного пара Ф имеет минимум; при малом $p_s - p$ он лежит при $R = R_2$; при возрастании $p_s - p$ радиус

R_2 убывает. Капли радиуса, большего чем R_2, будут всегда испаряться.

Зависимость термодинамического потенциала от радиуса капли для всех трех случаев изображена на рис. 13. Для сильно пересыщенного пара, когда $p > p_s$ и $b > 3/4$ (т. е. $R_k > (4/3)R'$), имеет место рост капель всех размеров. Для слабо пересыщенного пара, когда $p > p_s$ и $0 < b < 3/4$ (т. е. $R_k < (4/3)R'$), растут капли, начиная с размера $R \approx R_k$. Кроме того, имеется область метастабильных капель, значения радиуса которых лежат вблизи R'. Для ненасыщенного пара устойчивым состоянием заряженной капли является капля, размер которой равен $R = R_2$. Заметим, что для практически интересного случая, когда заряд капли равен одному элементарному заряду (или небольшому числу их), величина R' очень мала. Например, для водяного пара R' — порядка 10^{-7} см, здесь уже, между прочим, нельзя считать поверхностное натяжение α равным обычно измеряемому значению (разложение $\varphi(p)$ в ряд лишь приближенное, так что все формулы верны только качественно).

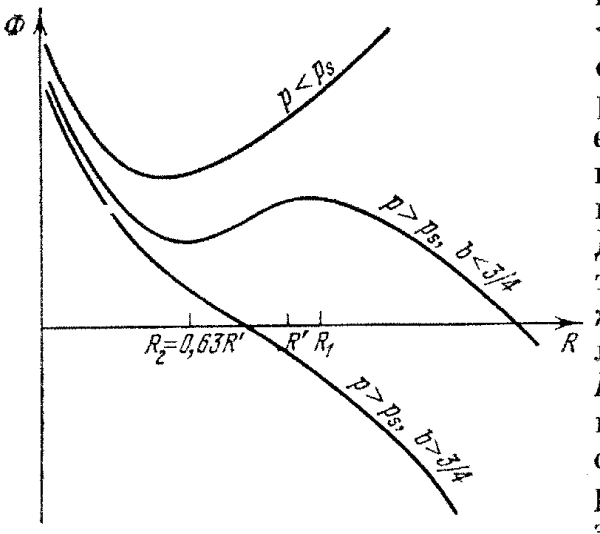


Рис. 13.

§ 44. Фазовые переходы второго рода. Точка Кюри ферромагнетика

Как было сказано выше, фазовыми превращениями *второго рода* называются такие переходы, для которых энергия и удельный объем не испытывают скачка; следовательно, тепло при переходе не поглощается и не выделяется, но теплоемкость, температурный коэффициент расширения и сжимаемость в точке перехода меняются скачком. Иными словами, фазовые превращения второго рода характеризуются тем, что фазы при этих переходах отличаются не значениями удельных энергий и объемов, а значениями *производных этих величин по температуре и давлению*. Примеры фазовых переходов этого типа уже были указаны в § 36.

Рассмотрим какие-либо фазовые превращения второго рода. Выведем уравнения*), которым удовлетворяют скачки C_p,

*) Эти уравнения были получены П. С. Эренфестом, который впервые (1933 г.) ввел представление о переходах второго рода.

$(\partial V/\partial T)_p$, $(\partial V/\partial p)_T$. При всяком равновесии двух фаз удельные термодинамические потенциалы равны: $\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T)$; это условие изображается на плоскости (p, T) кривой переходов второго рода $p = p_s(T)$. При переходах второго рода $\Delta(\partial\varphi/\partial p) = 0$, $\Delta(\partial\varphi/\partial T) = 0$ (знаком Δ обозначаем разность значений для двух фаз), но

$$\Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2} = \Delta\frac{\partial V}{\partial p} \neq 0, \quad \Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial T\,\partial p} = \Delta\frac{\partial V}{\partial T} \neq 0, \quad \Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2} = -\frac{\Delta C_p}{T} \neq 0. \tag{3.115}$$

Иными словами, существуют скачки вторых производных потенциала φ.

Равенство удельных объемов и удельных энергий соблюдается по всей кривой равновесия $p = p_s(T)$. Продифференцируем уравнения $\Delta(\partial\varphi/\partial p) = 0$ и $\Delta(\partial\varphi/\partial T) = 0$. Получим два дифференциальных уравнения:

$$\Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2}\,dp + \Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial T\,\partial p}\,dT = 0, \tag{3.116}$$

$$\Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial p\,\partial T}\,dp + \Delta\frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2}\,dT = 0. \tag{3.117}$$

Здесь dp и dT — дифференциалы, взятые по кривой равновесия, так что $dp = p_s'(T)\,dT$. Подставляя вместо вторых производных их значения, получим

$$\Delta\frac{\partial v}{\partial p}\,dp + \Delta\frac{\partial v}{\partial T}\,dT = 0, \tag{3.118}$$

$$\Delta\frac{\partial v}{\partial T}\,dp - \frac{\Delta C_p}{T}\,dT = 0. \tag{3.119}$$

Эти уравнения для переходов второго рода заменяют уравнение Клапейрона — Клаузиуса, справедливое для переходов первого рода.

Решение приведенной системы уравнений будет нетривиальным, если

$$\begin{vmatrix} \Delta(\partial v/\partial p) & \Delta(\partial v/\partial T) \\ \Delta(\partial v/\partial T) & -\Delta C_p/T \end{vmatrix} = 0, \tag{3.120}$$

т. е. если

$$\Delta\frac{\partial v}{\partial p}\,\Delta C_p + T\left(\Delta\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2 = 0. \tag{3.121}$$

Рассматривая фазовые превращения первого рода, мы видели, что при них возможны переохлажденные и перегретые состояния (например, пересыщенный пар или перегретая жидкость). Это связано с тем, что, например, парообразное состояние выше кривой перехода (на плоскости p, T) само по себе остается устойчивым (ср. § 39), а жидкое остается устойчивым ниже этой кривой; переход же парообразного состояния в жидкое состояние происходит

потому, что выше кривой перехода жидкое состояние относительно более устойчиво — ему соответствует меньшее значение удельного термодинамического потенциала.

При превращениях второго рода дело обстоит иначе, в этих случаях на кривой перехода одно из состояний само по себе оказывается *неустойчивым*, *а устойчивым становится другое состояние*. Поэтому для превращения второго рода невозможно переохлаждение (или перегрев).

При фазовых превращениях меняется состояние тела. Это состояние можно характеризовать определенным внутренним параметром.

Фазовые превращения второго рода часто связаны с *изменением симметрии* тела, так что следует ввести *внутренний параметр*, характеризующий эту симметрию. Заметим, что введение внутреннего параметра возможно и при превращениях первого рода, что мы, в сущности, уже и делали, рассматривая удельный объем как внутренний параметр.

Чтобы разобраться подробнее в этих вопросах, разберем этим методом (применявшимся в работах Л. Д. Ландау) частный пример *) — переход ферромагнитного тела, например железа, в парамагнитное состояние в точке Кюри.

Для тела в ферромагнитном состоянии характерно наличие «спонтанного намагничения». Это значит, что монокристалл железа в ферромагнитном состоянии при отсутствии внешнего магнитного поля имеет отличный от нуля магнитный момент. Правда, фактически благодаря ряду усложняющих обстоятельств для макроскопического монокристалла дело будет обстоять сложнее. Кристалл разобьется на совокупность областей, каждая из которых имеет магнитный момент, но в разных областях они направлены различно, так что общего магнитного момента у всего кристалла нет. Мы здесь не будем касаться этого усложнения, а будем рассматривать явления в одной области — области «спонтанного намагничения», которую можно рассматривать как однородную, как одну фазу.

Состояние тела будем определять заданием температуры T, напряженности магнитного поля H (внешний параметр) и намагниченности M (внутренний параметр). Намагниченность M целесообразно выбрать в качестве внутреннего параметра в данном вопросе потому, что M — функция положения и скоростей молекул, атомов и электронов, имеющая вблизи точки Кюри (при слабом поле H) малую величину.

---

*) См.: *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— 3-е изд.— М.: Наука, 1976, ч. 1, § 69.— (Теоретическая физика, т. V.) До работ Ландау вопрос о возможности переохлаждения и перегрева для переходов второго рода трактовался неправильно. Делались попытки построить пересечения кривых $\varphi_1(T)$ и $\varphi_2(T)$ подобно тому, как для переходов первого рода (ср. § 39), что приводило к противоречию.

Для решения поставленного вопроса нужно прежде всего составить выражение для свободной энергии (или термодинамического потенциала) в этих переменных. В § 23 мы уже пользовались выражением $BH/8\pi$, дающим зависимость от поля свободной энергии единицы объема парамагнитного тела (для которого магнитная проницаемость не зависит от магнитного поля). Эта величина представляет собой характеристическую функцию, если индукция B рассматривается как внешний параметр. В общем случае магнетика, для которого B и H связаны произвольной зависимостью, это выражение, как известно из электродинамики *), должно быть заменено следующим:

$$\frac{1}{4\pi}\int H\,dB. \tag{3.122}$$

Прибавив к этому выражению свободную энергию тела в отсутствие поля Ψ_0, пишем его свободную энергию в поле:

$$\Psi = \Psi_0 + \frac{1}{4\pi}\int H\,dB. \tag{3.123}$$

По общим формулам эта величина будет удовлетворять уравнению

$$d\Psi = -S\,dT + \frac{H}{4\pi}\,dB. \tag{3.124}$$

Вводя вместо индукции намагниченность M по формуле $B = H + 4\pi M$, получим

$$d\Psi = -S\,dT + \frac{H}{4\pi}\,dH + H\,dM. \tag{3.125}$$

Полагая теперь

$$\Phi = \Psi - \frac{H^2}{8\pi} - MH, \tag{3.126}$$

в силу (3.125) получим

$$d\Phi = -S\,dT - M\,dH. \tag{3.127}$$

Это равенство показывает, что функция Φ, которую мы будем называть *термодинамическим потенциалом* единицы объема намагниченного тела, является характеристической функцией, если H — внешний параметр. Как показывает выражение (3.126), в этом случае в энергию системы не включена энергия магнитного поля в вакууме ($H^2/8\pi$) и энергия магнитного момента M в поле (MH). Работа системы при изменении магнитного поля, как видно из (3.127), дается выражением $M\,dH$.

До сих пор мы предполагали, что система находится в состоянии равновесия (равенства (3.125) и (3.127) относятся к квази-

*) См., например: *Тамм И. Е.* Основы теории электричества.— 9-е изд. М.: Наука, 1976, § 108.

статическим процессам). Чтобы найти значение термодинамического потенциала Φ для неравновесного состояния, соответствующего заданному значению H и какому-то значению намагниченности M, мы согласно общей схеме § 30 (ср. также вывод в § 35), квазистатически увеличивая магнитное поле, сначала должны привести систему в равновесное состояние с намагниченностью M и магнитным полем $H_м$, соответствующим этой намагниченности при равновесии. Работа системы при этом процессе согласно (3.127) будет равна $\int_0^{H_м} M\,dH_м$. После этого мы должны «мгновенно» изменить величину магнитного поля от $H_м$ до H. «Мгновенность» нужно здесь понимать в том смысле, что за время изменения поля намагничение не должно успеть измениться. Работа системы будет при этом равна $M(H-H_м)$, и система окажется в состоянии с полем H и намагниченностью M.

Термодинамический потенциал (свободная энергия, соответствующая выбранным переменным) будет равен начальному значению его Ψ_0 (без поля) минус работа обоих процессов. Таким образом,

$$\Phi = \Psi_0 - \int_0^{H_м} M\,dH_м + MH_м - MH. \tag{3.128}$$

Величина

$$\Psi_0 + MH_м - \int_0^{H_м} M\,dH_м = \Psi_0 + \int_0^{M} H_м dM = \Psi(M, T),$$

очевидно, является функцией только намагниченности M и температуры T; она дает то изменение термодинамического потенциала, которое получается, если в теле имеется намагниченность, но внешнего поля нет. Итак,

$$\Phi(H, T, M) = \Psi(M, T) - MH. \tag{3.129}$$

Не входя в подробности, заметим, что наш вывод выражения для $\Phi(H, T, M)$ имеет смысл для пара- и ферромагнетиков, однако он не имеет смысла для диамагнитных тел.

Мы будем рассматривать *) наше тело (ферромагнетик) вблизи точки Кюри, в которой спонтанное намагничение исчезает, поэтому мы можем считать намагниченность M малой и разложить $\Psi(T, p, M)$ в ряд по степеням M. Разумеется (ср. § 40), это — простейшее предположение, которое может быть оправдано только успехом полученных выводов. Нечетные степени в этот ряд не войдут, так как Ψ не может зависеть от направления намаг-

*) В дальнейшем изложении следуем заметке: *Гинзбург В. Л.* — ЖЭТФ, 1947, т. 17, с. 833.

ничения. Таким образом, ограничиваясь членами не выше M^4, получим

$$\Phi = \Psi_0(T, p) - MH + \frac{1}{2}\alpha(T, p) M^2 + \frac{1}{4}\beta(T, p) M^4. \quad (3.130)$$

Величины α, β и Ψ_0 — функции температуры (и давления), $\alpha = \alpha(T, p)$, $\beta = \beta(T, p)$, $\Psi_0 = \Psi_0(T, p)$. Чтобы найти значение намагниченности в равновесном состоянии, дифференцируем Φ по M и приравниваем $\partial\Phi/\partial M$ нулю:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial M} = -H + \alpha M + \beta M^3 = 0. \quad (3.131)$$

Вторая производная равна

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial M^2} = \alpha + 3\beta M^2. \quad (3.132)$$

При $H = 0$ уравнение (3.131) принимает вид $M(\alpha + \beta M^2) = 0$. Корнями этого уравнения являются $M = 0$ и $M^2 = -\alpha/\beta$.

Если $\alpha > 0$, то состояние равновесия $M = 0$ устойчивое, так как для него $\partial^2\Phi/\partial M^2 = \alpha > 0$. Поэтому при $\alpha > 0$ спонтанного намагничения нет, и мы имеем парамагнитное тело. Второе решение $M^2 = -\alpha/\beta$ в этом случае неустойчиво, так как для него $\partial^2\Phi/\partial M^2 = -2\alpha < 0$.

Парамагнитное состояние становится неустойчивым, если $\alpha < 0$. В этом случае устойчивым становится решение с не равной нулю (при $H = 0$) намагниченностью $M_S = \sqrt{-\alpha/\beta}$, если только $\beta > 0$, что мы и предположим. Мы имеем, таким образом, спонтанное намагничение — ферромагнитное состояние тела.

Уравнение $\alpha(p, T) = 0$ дает на плоскости p, T линию точек Кюри. Для температур, близких к температуре Кюри θ, мы можем положить $\alpha = \alpha'(T - \theta)$, причем $\alpha' > 0$. Отсюда получаем зависимость спонтанной намагниченности от температуры вблизи температуры Кюри

$$M_s = \sqrt{(\theta - T)\alpha'/\beta}. \quad (3.133)$$

Будем считать, что поле H не равно нулю, и найдем магнитную восприимчивость $\chi = \partial M/\partial H$, причем производную нужно взять для намагниченности в равновесном состоянии.

Для парамагнитного состояния

$$\chi_{\text{пара}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{M=0} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha'(T - \theta)}. \quad (3.134)$$

Это — *закон Кюри — Вейсса*: магнитная восприимчивость вблизи точки Кюри обратно пропорциональна разности между рассматриваемой температурой и температурой Кюри.

Для ферромагнитной области, дифференцируя (3.131) по H, получаем

$$\frac{\partial M}{\partial H}(\alpha + \beta M^2) + 2\beta M^2 \frac{\partial M}{\partial H} - 1 = 0. \tag{3.135}$$

Полагая $M^2 = M_s^2 = -\alpha/\beta$, находим

$$\chi_{\text{ферро}} = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{M=M_s} = \frac{1}{2\alpha'(T-\theta)}. \tag{3.136}$$

Это выражение дает магнитную восприимчивость нашего тела в ферромагнитном состоянии для одной области спонтанного намагничения.

Как мы знаем, при переходах второго рода происходит скачок теплоемкостей. Определим этот скачок в рассматриваемом случае (при $H = 0$).

В парамагнитной области (при $T > \Theta$) спонтанное намагничение отсутствует ($M = 0$), так что

$$\Phi = \Phi_{\text{пара}} = \Psi_0. \tag{3.137}$$

В ферромагнитной области (при $T < \Theta$) мы должны в Φ подставить $M^2 = M_s^2 = -\alpha/\beta$, тогда получим

$$\Phi = \Phi_{\text{ферро}} = \Psi_0 - \alpha^2/4\beta. \tag{3.138}$$

Теплоемкость при постоянных p и H ($H = 0$) равна

$$C_p = -T\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}. \tag{3.139}$$

Поэтому

$$C_{p\,\text{пара}} = -T\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial T^2}, \quad C_{p\,\text{ферро}} = -T\frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial T^2} + \frac{T}{4}\frac{\partial^2 (\alpha^2/\beta)}{\partial T^2}. \tag{3.140}$$

Отсюда находим скачок теплоемкостей

$$C_{p\,\text{пара}} - C_{p\,\text{ферро}} = -\frac{T}{4}\frac{\partial^2 (\alpha^2/\beta)}{\partial T^2}, \tag{3.141}$$

и так как $\alpha = \alpha'(T - \Theta)$, то

$$\Delta C_p = C_{p\,\text{пара}} - C_{p\,\text{ферро}} = -T\alpha'^2/2\beta. \tag{3.142}$$

Следует обратить еще внимание на то, что (как это видно из разобранного примера) в точках, где происходит фазовый переход второго рода, вторая производная от термодинамического потенциала по внутреннему параметру $\partial^2\Phi/\partial M^2$ обращается в нуль. Так же обстоит дело и для других переходов второго рода. Это влечет за собой рост флуктуаций соответствующего внутреннего параметра (в нашем примере — намагниченности) при приближении к состоянию, при котором происходит переход. В этом име-

ется аналогия между фазовыми переходами второго рода и критической точкой при переходе пар — жидкость, связанная с тем, что разложение термодинамического потенциала по внутреннему параметру в обоих случаях имеет аналогичный вид [ср. (3.65) и (3.130)]. В известном смысле можно трактовать критическую точку как частный случай перехода второго рода *).

§ 45. Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз переменного состава. Правило фаз

До сих пор мы рассматривали условия равновесия системы, считая, что химический состав остается неизменным, но происходит перераспределение веществ по различным фазам, из которых эта система состоит. Разберем теперь вопрос о равновесии системы, состоящей из *нескольких фаз*, состав которых может изменяться.

Рассмотрим любую систему, которую можно разбить на части так, что свободная энергия системы будет равна сумме свободных энергий ее частей. Состав каждой части определяется заданием количеств веществ (*компонентов*), входящих в нее. Обозначим массу k-го компонента в i-й части, выраженную в граммах или, что часто удобнее, в молях, через $n_k^{(i)}$. Тогда свободную энергию системы $\Psi_{\text{сист}}$ можем записать в следующем виде:

$$\Psi_{\text{сист}} = \sum \Psi^{(i)}\left(n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots\right). \tag{3.143}$$

Зависимость $\Psi^{(i)}$ от температуры и объема данной части системы мы не выписываем явно.

Если мы исключаем возможность химической реакции, то изменение масс компонентов в частях системы может быть обусловлено только переходом из одной части в другую. Поэтому общее количество N_k каждого k-го компонента во всей системе будет постоянным:

$$\sum_i n_k^{(i)} = N_k. \tag{3.144}$$

При равновесии $\Psi_{\text{сист}}$ должна иметь минимум по отношению ко всем совместимым с условием (3.144) изменениям параметров $n_k^{(i)}$ (температура и объем частей системы при этом не изменяются).

Для отыскания минимума можно воспользоваться методом неопределенных множителей Лагранжа. Применяя этот метод, умножаем условие (3.144) на постоянный множитель λ_k и приравниваем нулю дифференциал от $\Psi_{\text{сист}} + \sum_k \lambda_k \sum_i n_k^{(i)}$, считая

*) См.: *Семенченко В. К.* — ЖФХ, 1947, вып. 12, где разобрана эта аналогия, но автор стоит на иной точке зрения.

теперь уже все $n_k^{(i)}$ независимыми переменными. Этим путем получаем необходимые условия минимума в виде

$$\frac{\partial \Psi^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} = \lambda_k, \quad k = 1, 2, \ldots \tag{3.145}$$

Входящие сюда производные $\partial\Psi^{(i)}/\partial n_k^{(i)}$ берутся при постоянных температуре и объеме. Производная $\left(\partial\Psi^{(i)}/\partial n_k^{(i)}\right)_{V,T}$ называется *химическим потенциалом* k-го компонента в i-й фазе, она часто обозначается через $\mu_k^{(i)}$. Из (3.145) мы видим, что при равновесии $\mu_k^{(i)} = \lambda_k$, т. е. химический потенциал каждого компонента должен быть одинаков во всех фазах системы.

Химический потенциал каждого компонента в однородной фазе зависит только от концентрации всех компонентов в этой фазе и удельного ее объема (или давления) и не зависит от общей массы фазы. Это сейчас же следует из того, что Ψ есть функция концентрации и плотности, умноженной на общую массу фазы.

При отсутствии внешних сил химический потенциал равен $\partial F^{(i)}/\partial n_k^{(i)}$, причем $F^{(i)} = F^{(i)}\left(V, T, n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots\right)$. Химический потенциал можно выразить также через термодинамический потенциал $\Phi = F + Vp$ (индекс i отбрасываем):

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \mu_k. \tag{3.146}$$

Действительно,

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{n_k,T} dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{n_k,p} dT + \sum_k \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{p,T} dn_k =$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_k} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_k} dT + \sum \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{T,V} dn_k + p\,dV + V\,dp. \tag{3.147}$$

Но так как

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V, \tag{3.148}$$

то получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_k}\right)_{p,T} = \mu_k. \tag{3.149}$$

Заметим, что аналогично химический потенциал можно выразить через любую характеристическую функцию; так, например,

$$\mu_k = T\left(\frac{\partial S}{\partial n_k}\right)_{V,E} \tag{3.150}$$

Если фаза состоит из одного компонента, то для нее химический потенциал равен удельному термодинамическому потенциалу. Действительно, в этом случае $\Phi = n\varphi(p, T)$, где $\varphi(p, T)$ — удельный термодинамический потенциал, так что $\partial\Phi/\partial n = \mu = \varphi$.

Выведенное условие равновесия справедливо, очевидно, и в том случае, если на тело действуют внешние силы, потенциал которых имеет разные значения в различных точках системы. В этом случае свободная энергия $\Psi^{(i)}$ каждой части включает в себя не только свободную энергию в узком смысле $F^{(i)}$ этой части, но и ее потенциальную энергию $\Pi^{(i)}$:

$$\Psi^{(i)} = F^{(i)} + \Pi^{(i)}; \tag{3.151}$$

отсюда

$$\mu_k^{(i)} = \frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} + \frac{\partial \Pi^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}}. \tag{3.152}$$

Остановимся еще на частном случае, когда система состоит из ψ однородных фаз и имеет $\varkappa$ компонентов. Внешнее поле сил считаем отсутствующим. Возможность химических реакций можем допустить, но тогда под числом компонентов $\varkappa$ мы должны будем понимать число *независимых компонентов*, т. е. наименьшее число соединений, из которых могут быть составлены все вещества, входящие в нашу систему. Будем считать, что состояние системы задается давлением p, температурой T и массами $n_k^{(i)}$ независимых компонентов во всех фазах. Условия равновесия включают в себя, во-первых, равенство температур и давлений во всех фазах и, во-вторых, равенство химических потенциалов $\mu_k^{(i)}$ для каждого компонента во всех фазах.

Эти равенства химических потенциалов дают, как легко видеть, $\varkappa(\psi - 1)$ независимых уравнений. Химические потенциалы $\mu_k^{(i)} = \partial\Phi^{(i)}(p, T, n_k^{(i)})/\partial n_k^{(i)}$ являются функциями давления, температуры и концентрации, т. е. функциями $\psi(\varkappa - 1)$ отношений $n_k^{(i)}/n_1^{(i)}$. Общие массы фаз не входят в условия равновесия, и поэтому в состоянии равновесия могут быть произвольными. Всего, таким образом, в $\varkappa(\psi - 1)$ уравнений равновесия входит $2 + \psi(\varkappa - 1)$ неизвестных. При решении этих уравнений остается

$$\gamma = 2 - \psi + \varkappa \tag{3.153}$$

свободных параметров. Это число свободных параметров иногда называют числом *степеней свободы* термодинамической системы.

Этот результат называется «правилом фаз Гиббса». При его выводе мы воспользовались только *числом условий равновесия*, в сущности, совершенно очевидных, и характером их зависимости от параметров, так что это правило фаз вовсе не является следствием каких-либо далеко идущих термодинамических положений.

В частности, в согласии с выводами §§ 37 и 38 из «правила фаз» вытекает, что: при одной компоненте и двух фазах $\gamma = 1$, так что остается один произвольный параметр (линия на плоскости p, T); при трех фазах $\gamma = 0$ и все параметры определены, что соответствует тройной точке на плоскости p, T.

Задача

Показать, что вытекающие из уравнения гидростатики

$$\operatorname{grad} p = -\rho \operatorname{grad} \Pi$$

условия равновесия жидкости или газа в поле сил с потенциалом Π (Π относится к единице массы) при $T = \text{const}$ эквивалентны условиям равновесия, полученным в настоящем параграфе.

Решение. Из уравнения гидростатики вытекает уравнение равновесия:

$$\Pi + \int \frac{dp}{\rho} = \text{const}.$$

Из термодинамического равенства

$$d\varphi = -s\,dT + v\,dp$$

при $T = \text{const}$ имеем

$$\varphi = \int v\,dp = \int \frac{dp}{\rho}.$$

Примем во внимание (3.145) и учтем, что $\varphi = (\partial\Phi/\partial m)_p = (\partial F/\partial m)_v$, и тем самым убеждаемся в эквивалентности, которую требовалось доказать.

§ 46. Свободная энергия смеси идеальных газов

Найдем свободную энергию смеси идеальных газов как функцию температуры, объема и массы газов, входящих в смесь. Чтобы найти свободную энергию смеси, зная свободные энергии каждого газа, входящего в смесь, необходимо рассмотреть (хотя бы только принципиально осуществимый) *обратимый* изотермический процесс смешения (или разделения) газов и вычислить совершаемую при этом процессе работу. Для этого рассмотрим сначала смесь двух газов и представим себе установку, состоящую из двух входящих один в другой сосудов (объема V каждый) с полупроницаемыми стенками (рис. 14). Верхняя крышка нижнего сосуда проницаема только для первого газа, нижняя крышка верхнего сосуда — только для второго.

Вначале, когда сосуды сдвинуты, имеем смесь обоих газов. При раздвижении сосудов по обе стороны перегородки, проницаемой для первого газа, его парциальное давление p_1 одинаково. Точно так же по обе стороны нижней крышки верхнего сосуда парциальное давление второго газа p_2 одинаково. Давление в отсеке 1 (рис. 14) будет p_1, в отсеке $1+2$ оно будет $p_1 + p_2 = p$, а в отсеке 2 равно p_2.

Таким образом, на верхнюю крышку нижнего сосуда на 1 см² площади будет действовать сила p_2 вверх, на его нижнюю непроницаемую стенку на 1 см² — сила p_2 вниз. Поэтому сила, действующая на нижний сосуд, равна нулю, а значит, равна нулю и работа при перемещении нижнего сосуда. Следовательно, свободная энергия при таком способе разделения газов не меняется. После окончательного растяжения в верхнем сосуде остается только первый газ, в нижнем — только второй.

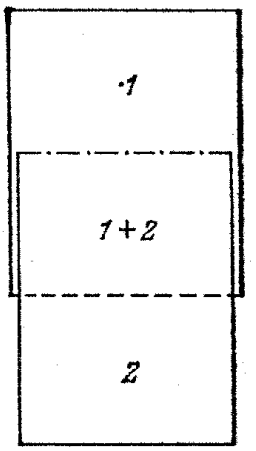


Рис. 14.

Обозначая через $F(V, T)$ свободную энергию смеси, через $F_1(V, T)$ и $F_2(V, T)$ — свободную энергию компонентов и учитывая, что при нашем способе разделения объем смеси равен объему каждого из разделенных компонентов, можем написать

$$F(V, T) = F_1(V, T) + F_2(V, T). \quad (3.154)$$

Если имеется смесь произвольного числа газов, то аналогичным путем найдем

$$F(V, T) = \sum_k F_k(V, T). \quad (3.155)$$

Теперь в это выражение нужно подставить выражение для свободной энергии F_k каждого идеального газа (§ 18). Считая неопределенным нижний предел интеграла $\int \frac{d\varepsilon}{T}$, входящего в формулы, член с постоянной β в формуле (2.73) мы можем опустить и написать для каждого газа, заменяя n на n_k и ε на ε_k и обозначая свободную энергию через F_k,

$$F_k = n_k \left[\varepsilon_k - T \int \frac{d\varepsilon_k}{T} - RT \ln \frac{V}{n_k} \right]. \quad (3.156)$$

Подставляя это выражение для F_k в (3.155), получим свободную энергию смеси газов:

$$F(V, T, n_1, n_2, \ldots) = \sum_k F_k = \sum_k n_k \left[\varepsilon_k - T \int \frac{d\varepsilon_k}{T} - RT \ln \frac{V}{n_k} \right]. \quad (3.157)$$

Если ввести обозначения

$$\chi_k(T) = \varepsilon_k - T \int \frac{d\varepsilon_k(T)}{T}, \quad (3.158)$$

то получится

$$F = \sum_k n_k \left[\chi_k(T) - RT \ln \frac{V}{n_k} \right] \quad (3.159)$$

Пользуясь этим выражением для свободной энергии, легко убедиться, что при изотермической диффузии свободная энергия уменьшается. Пусть нам даны два различных идеальных газа (n_1 молей первого и n_2 молей второго), разделенные в сосуде перегородкой (рис. 15), так что каждый из них занимает объем

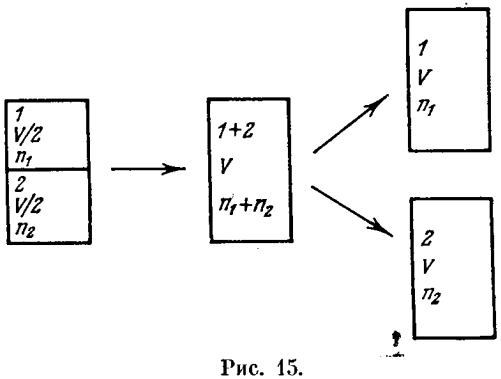


Рис. 15.

$V/2$. Если убрать перегородку, то начнется диффузия (изотермический процесс). Мы получим смесь n_1 молей первого и n_2 молей второго газа в объеме V. По доказанному, свободная энергия этой смеси будет равна сумме свободных энергий газов в отдельности, занимающих каждый объем V. Но свободная энергия уменьшается с увеличением объема: $\partial F/\partial V = -p < 0$, откуда видно, что при диффузии свободная энергия уменьшается.

То же, конечно, мы получим, если просто обратимся к формуле (3.159). До диффузии имеем два газа с объемом $V/2$ каждый; свободная энергия всей система равна

$$F_{\text{I}} = n_1\chi_1 + n_2\chi_2 - RT\left[n_1 \ln \frac{V}{2n_1} + n_2 \ln \frac{V}{2n_2}\right]. \qquad (3.160)$$

После окончания диффузии имеем смесь в объеме V; свободная энергия всей системы равна

$$F_{\text{II}} = n_1\chi_1 + n_2\chi_2 - RT\left[n_1 \ln \frac{V}{n_1} + n_2 \ln \frac{V}{n_2}\right]. \qquad (3.161)$$

Отсюда получаем

$$F_{\text{II}} - F_{\text{I}} = -RT(n_1 + n_2)\ln 2 < 0, \qquad (3.162)$$

т. е. свободная энергия при диффузии уменьшается.

Существенно иметь в виду, что выражение (3.162) для смеси газов справедливо только в случае двух различных газов. Им нельзя пользоваться, когда все свойства входящих в смесь газов тождественны и когда, следовательно, провести рассуждение, связанное с разделением смеси, принципиально невозможно.

В этом случае справедливо только первоначальное выражение для свободной энергии химически однородного газа. Положив для смеси двух газов (n_1 и n_2 молей) $\chi_1 = \chi_2$, мы *не получим* выражения для свободной энергии одного газа, состоящего из $n_1 + n_2$ молей (так называемый *парадокс Гиббса*).

§ 47. Равновесие смеси идеальных газов в поле внешних сил

Разберем вопрос о равновесии смеси идеальных газов в поле сил, например в поле силы тяжести. Разобьем весь объем с газом на отдельные фазы и на бесконечно малые однородные части. В этом случае для i-фазы

$$\Psi^{(i)} = F^{(i)}\left(n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots\right) + \Pi^{(i)} \sum M_k n_k, \tag{3.163}$$

где $F^{(i)}$ — свободная энергия без поля тяжести, а $\Pi^{(i)}$ — потенциал поля силы тяжести для единицы массы в i-й фазе, M_k — молярная масса k-го компонента, $n_k^{(i)}$ — число молей k-го компонента в i-й фазе.

Условие равновесия состоит в том (§ 45), что химический потенциал каждого компонента

$$\mu_k = \frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} + M_k \Pi^{(i)}, \quad k = 1, 2, \ldots, \tag{3.164}$$

одинаков для всех фаз, т. е. одинаков во всех точках объема, занятого смесью газов.

В данном случае для $F^{(i)}$ мы должны воспользоваться выведенным в § 46 выражением для свободной энергии смеси газов (обозначенной там через F):

$$F^{(i)} = \sum_k n_k^{(i)} \left[\chi_k(T) + RT \ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} \right], \tag{3.165}$$

где $V^{(i)}$ — объем i-й фазы. Дифференцируя, имеем

$$\frac{\partial F^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} = \chi_k + RT \ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} + RT, \tag{3.166}$$

так что

$$\mu_k = \chi_k + RT \left[\ln \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}} + 1 \right] + M_k \Pi^{(i)}. \tag{3.167}$$

Вводя объемную концентрацию k-го компонента в i-й фазе, равную числу молей на единицу объема:

$$\rho_k^{(i)} = \frac{n_k^{(i)}}{V^{(i)}}, \tag{3.168}$$

и учитывая, что μ_k одинаково для всех точек газа, получим

$$RT \ln \rho_k^{(i)} = \mu_k - \chi_k - RT - M_k \Pi^{(i)}, \tag{3.169}$$

$$\ln \rho_k (x, y, z) = C_k'(T) - \frac{M_k \Pi (x, y, z)}{RT}, \tag{3.170}$$

$$\rho (x, y, z) = C_k (T) \exp\left\{ - \frac{M_k \Pi (x, y, z)}{RT} \right\}. \tag{3.171}$$

Каждый компонент распределен по обобщенной барометрической формуле. В случае постоянного поля тяжести $\Pi = gz$ и

$$\rho_k = C_k \exp\left\{ - \frac{M_k g z}{RT} \right\}. \tag{3.172}$$

§ 48. Химическое равновесие в смеси идеальных газов

Применение термодинамики дает возможность вывести ряд важных соотношений, относящихся к химическому равновесию. Здесь мы рассмотрим вопрос о равновесии химических реакций, протекающих в смеси идеальных газов.

Рассмотрим смесь идеальных газов, способных реагировать между собой и занимающих некоторый объем. Будем считать, что температура и давление в смеси всюду одни и те же, а смесь однородна (одна фаза). Уравнения химических реакций, которые могут происходить в рассматриваемой смеси, предполагаются известными. Необходимо найти связь между концентрациями химических компонентов, давлением и температурой, при которых реакция прекращается и наступает равновесие.

Для того чтобы к этой задаче применить термодинамические условия равновесия, необходимо знать выражение для свободной энергии (если в качестве внешнего параметра выбрано давление, то это будет термодинамический потенциал Ф) смеси газов, способных химически реагировать друг с другом. При выводе в § 46 выражения для свободной энергии смеси газов мы сделали предположение, что газы между собой химически не реагируют (в противном случае при их смешении или разделении описанным там путем происходили бы реакции, и сделанные там выводы могли бы быть неверными).

Однако можно убедиться в том, что выведенное нами выражение свободной энергии смеси газов остается правильным и для смеси газов, способных химически реагировать между собой (в этом случае оно, очевидно, относится уже к системе, не находящейся в состоянии термодинамического равновесия, так как химического равновесия здесь нет). Дело в том, что многие термодинамически возможные химические реакции, связанные с уменьшением свободной энергии, фактически идут только в присутствии определенных *катализаторов*, количество которых может быть ничтожно.

Для смесей, в которых могут происходить реакции этого типа, все выводы § 46 мы можем сохранить, так как смешение газов (процесс, обратный разобранному там разделению) мы можем выполнить без катализаторов (и при этом обращаться с газами как нереагирующими между собой) и только после смешения добавить катализаторы, чем сделать возможными химические реакции. Таким путем мы осуществляем здесь квазистатический переход в состояние химически неравновесной смеси. Рассуждение с внесением катализаторов играет здесь ту же роль, что в §§ 29 и 30 рассмотрение дополнительного внешнего поля, делавшего равновесным неравновесное без этого поля состояние.

В других случаях мы можем представить себе возможным внесение замедляющего отрицательного катализатора и затем удаление его после конца смешения.

Мы будем поэтому выражение (3.159) для свободной энергии смеси считать справедливым как для нереагирующих газов, так и для газов, способных к химическим реакциям.

При решении задачи о химическом равновесии естественно считать заданными температуру и давление (а не объем), и соответственно этому условие равновесия будет иметь следующий вид:

$$\Phi(p, T, n_1, n_2, \ldots, n_s) = \min, \quad p = \text{const}, \quad T = \text{const}. \tag{3.173}$$

Минимум термодинамического потенциала Φ нужно находить с учетом возможных при реакциях изменений числа молей $(n_1, n_2 \ldots)$ компонентов смеси.

Термодинамический потенциал равен $\Phi = F + pV$. Учитывая, что F дается выражением (3.159), а $pV = nRT$, где $n = \sum n_i$ — общее число молей, получим

$$\Phi = \sum n_k \left[\chi_k(T) + RT \ln \frac{n_k p}{RTn}\right] = \sum n_k [g_k(T) + RT \ln p + RT \ln X_k], \tag{3.174}$$

где

$$X_k = n_k/n, \tag{3.175}$$

$$g_k(T) = \chi_k + RT - RT \ln RT = \varepsilon_k + RT - T\int \frac{d\varepsilon}{T} - RT \ln (RT) = h_k - T\int \frac{dh_k(T)}{T}, \tag{3.176}$$

$$h_k = \varepsilon_k + RT. \tag{3.177}$$

Условие равновесия будет иметь вид

$$\sum \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i}\right)_{p,T} dn_i = 0. \tag{3.178}$$

Нужно иметь в виду, что изменения числа молей n_1, n_2,... не независимы. Их возможные изменения dn_1, dn_2,... связаны между

собой уравнениями, вытекающими из химического уравнения возможной в смеси реакции. Так, например, при реакции диссоциации водяного пара H_2O на H_2 и O_2 таким уравнением будет

$$2H_2O = 2H_2 + O_2. \tag{3.179}$$

Наша смесь состоит из трех компонентов H_2, O_2 и H_2O. Обозначим через n_1 концентрацию H_2, через n_2 — концентрацию O_2 и через n_3 — концентрацию H_2O. Очевидно, dn_1, dn_2, dn_3 связаны между собой соотношениями $dn_1/2 = dn_2/1 = -dn_3/2$.

В общем случае химическую реакцию можно записать в виде

$$\nu_1 G^{(1)} + \nu_2 G^{(2)} + \ldots + \nu_s G^{(s)} = 0 \tag{3.180}$$

(все члены уравнения перенесены в левую часть). Тогда dn_i будут связаны следующими соотношениями:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{dn_s}{\nu_s} = d\alpha, \tag{3.181}$$

где $d\alpha$ — произвольная бесконечно малая величина. Условие равновесия можно поэтому записать так:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n_k} dn_k = d\alpha \sum \nu_k \frac{\partial \Phi}{\partial n_k} = 0, \tag{3.182}$$

или

$$\sum_{k=1}^{s} \mu_k \nu_k = 0, \tag{3.183}$$

где

$$\mu_k = \frac{\partial \Phi}{\partial n_k} = g_k + RT \ln p + RT \ln X_k. \tag{3.184}$$

Подставляя (3.184) в (3.183), получим

$$\sum \nu_k (g_k + RT \ln p + RT \ln X_k) = 0. \tag{3.185}$$

Раскроем скобки и примем во внимание, что

$$\sum \nu_k \ln X_k = \sum \ln X_k^{\nu_k} = \ln \left(X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2} \ldots X_s^{\nu_s} \right). \tag{3.186}$$

Тогда получим

$$\sum \nu_k g_k + RT \ln p^{\sum \nu_k} + RT \ln \left(X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2} \ldots X_s^{\nu_s} \right) = 0, \tag{3.187}$$

или

$$X_1^{\nu_1} X_2^{\nu_2} \ldots X_s^{\nu_s} = \exp \left\{ -\frac{\sum \nu_k g_k}{RT} \right\} p^{-\sum \nu_k}. \tag{3.188}$$

Мы получили *закон действующих масс* для химического равновесия. Из формулы (3.188) видно, что

$$X_1^{\nu_1} X^{\nu_2} \ldots X_s^{\nu_s} = K(p, T) \tag{3.189}$$

есть функция только температуры и давления и *не зависит от концентрации*. Величина

$$K = K(p, T) = \exp\left\{-\frac{\sum \nu_k g_k}{RT}\right\} p^{-\sum \nu_k} \tag{3.189a}$$

называется *константой химического равновесия*.

Разберем пример. Дана смесь газов, которые реагируют по уравнению $H_2 + J_2 = 2HJ$. Переписывая его в форме (3.180):

$$H_2 + J_2 - 2HJ = 0, \tag{3.190}$$

получим

$$\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = -2. \tag{3.191}$$

Условие химического равновесия имеет вид

$$\frac{X_1 X_2}{X_3^2} = K. \tag{3.192}$$

В этом случае $\sum \nu_k = 0$, так что K зависит только от температуры и не зависит от давления. Это, очевидно, имеет место для всех реакций, при которых общее число молекул не меняется.

Для рассмотренной ранее реакции $2H_2 + O_2 - 2H_2 = 0$ имеем $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = -2$ и $\sum \nu_k = 1 \neq 0$. Таким образом, условие равновесия в этом случае имеет вид

$$\frac{X_1^2 X_2}{X_3^2} = p^{-1} \exp\left\{-\frac{\sum \nu_k g_k}{RT}\right\}; \tag{3.193}$$

равновесие будет смещаться при изменении давления, а именно: при увеличении давления количество недиссоциированного водяного пара будет увеличиваться.

Часть полученных нами соотношений легко вывести из молекулярно-кинетических соображений.

Разберем реакцию типа $J_2 + H_2 = 2HJ$. Изменение числа молекул HJ за единицу времени при прямой реакции будет равно $\alpha n_1 n_2$, где n_1 и n_2 — соответственно концентрации J_2 и H_2. При обратной реакции изменение числа молекул HJ равно βn_3^2, ибо в данном случае для течения реакции необходимо столкновение двух молекул H_2 и J_2 при прямой реакции и двух молекул HJ при обратной. Общее изменение числа молекул HJ поэтому равно

$$\frac{dn_3}{dt} = \alpha n_1 n_2 - \beta n_3^2. \tag{3.194}$$

При равновесии $dn_3/dt = 0$ и, следовательно, $n_1 n_2 / n_3^2 = \beta/\alpha = f(T)$, что находится в согласии с нашими термодинамическими выводами.

Необходимо заметить, что такие простые рассуждения с привлечением кинетики реакции возможны только тогда, когда в

деталях известен весь ход реакции, что далеко не всегда имеет место, тогда как термодинамический подход к выводу условий химического равновесия требует знания только суммарной реакции.

Зная начальные количества всех химических веществ, принимающих участие в реакции: $n_1^0, n_2^0, \ldots, n_s^0$ (где s — число этих веществ), а также величину константы химического равновесия K, мы можем найти количества $n_1, n_2, \ldots, n_s$ всех этих веществ при равновесии. Действительно, проинтегрировав (3.181), получим $s-1$ уравнений

$$\frac{n_1 - n_1^0}{\nu_1} = \frac{n_2 - n_2^0}{\nu_2} = \ldots = \frac{n_s - n_s^0}{\nu_s},$$

которые вместе с условием равновесия (3.189):

$$\frac{n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} \ldots n_s^{\nu_s}}{\left(\sum n_i\right)^{\sum \nu_i}} = K(p, T),$$

дают s уравнений для определения s величин $n_1, n_2, \ldots, n_s$.

Зависимость K от давления и температуры согласно (3.189а) имеет вид

$$\ln K = -\sum \nu_k \ln p - \frac{1}{RT} \sum g_k \nu_k, \tag{3.195}$$

откуда

$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = -\frac{\sum \nu_k}{p}, \tag{3.196}$$

что дает зависимость концентраций от давления.

Далее,

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_k \left(g_k - T \frac{\partial g_k}{\partial T}\right). \tag{3.197}$$

Можно раскрыть физический смысл этого уравнения, для чего вспомним выражение для g_k [см. (3.176)]:

$$g_k = h_k - T \int \frac{dh_k}{T} = h_k - T \int \frac{\partial h_k / \partial T}{T}\, dT, \tag{3.198}$$

где $h_k = \varepsilon_k + pv_k$ — удельная энтальпия k-го компонента.

Итак,

$$\frac{\partial g_k}{\partial T} = -\int \frac{dh_k}{T}, \qquad g_k - T \frac{\partial g_k}{\partial T} = h_k. \tag{3.199}$$

Далее, величина $\sum h_k \nu_k = \Delta H$ дает изменение энтальпии смеси при реакции. Таким образом, уравнение (3.196) перепишется следующим образом:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \tag{3.200}$$

Но приращение энтальпии ΔH равно количеству тепла Q, которое получается при реакции ($Q = \Delta H$, так как $\Delta p = 0$). Значит,

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{Q}{kT^2}. \tag{3.201}$$

Отсюда вытекает, что чем больше тепловой эффект при реакции, тем больше смещается равновесие реакции с изменением температуры.

В рассмотренном выше случае диссоциации HJ приращение энтальпии $\Delta H = h_1 + h_2 - 2h_3$, причем $h_1 + h_2 > 2h_3$, тогда $\Delta H > 0$ и $X_1X_2/X_3^2 = K$ растет вместе с температурой.

Если реакция сопровождается выделением тепла, то с повышением температуры константа равновесия падает. Чтобы решить полностью задачу о химическом равновесии, т. е. найти количества n_i всех компонентов при равновесии, необходимо, как было указано выше, знать величину K. Для этого нужно знать входящую в показатель в (3.189а) функцию температуры

$$\sum \nu_k g_k = \sum \nu_k h_k - T \sum \nu_k \int \frac{dh_k}{T} \tag{3.202}$$

(эта величина зависит только от температуры, так как для газов энтальпия h_k — функция только T). Таким образом, задача о вычислении константы химического равновесия в газах сводится к вычислению выражения (3.202).

Чтобы найти первый входящий в него член $\sum \nu_k h_k$, достаточно знать тепловой эффект реакции (поглощаемое при реакции количество тепла *)). Действительно, как мы видели выше,

$$\sum \nu_k h_k = \Delta H = Q,$$

так что эта величина может быть взята из калориметрических измерений, производимых в термохимии.

Входящая во второй член величина

$$\sum \nu_k \int \frac{dh_k}{T} = \int \frac{d\,\Delta H}{T} = \Delta S$$

равна изменению энтропии ΔS газовой смеси при реакции (при $p = \text{const}$), в чем легко убедиться, если заметить, что

$$T\,dS = -V\,dp + dH,$$

и, значит,

$$Td\Delta S = d\Delta H.$$

Величина ΔS не может быть непосредственно определена из тер-

*) Тепловым эффектом реакции обычно называют не величину $Q = \Delta H$, а $-Q$, т. е. считают, что тепловой эффект положителен, если тепло выделяется при реакции.

мохимических данных, так как она содержит член $\sum \nu_k \beta_k$, где β_k — постоянные, входящие в энтропии реагирующих газов. Следует подчеркнуть, что этот член входит в *изменение* энтропии при реакции, а потому и в константу равновесия. А отсюда совсем не вытекает, что произвольная постоянная в энтропии системы не имеет физического смысла. Задача о вычислении величины ΔS и определении констант химических реакций является важнейшей задачей *химической термодинамики*. Эта задача решается методами *статистической термодинамики* с учетом квантовой теории. Еще до развития этих методов Нернстом были предложены в известном смысле эквивалентные методы вычисления химических констант, исходящие из ряда сформулированных им положений, вытекающих из опыта и известных под названием «принципа Нериста».

Задачи

1. Показать, что любое химическое равновесие не зависит от поля тяжести.

Решение. В отсутствие поля тяжести

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{а}$$

где μ_i — химические потенциалы реагентов; ν_i — стехиометрические коэффициенты. Условие равновесия в поле тяжести получается из (а) заменой μ_i на $\mu_i + M_i \Pi$, где M_i — молярные массы, а Π — потенциал единицы массы в поле тяжести. Итак,

$$\sum_i \nu_i (\mu_i + M_i \Pi) = 0.$$

Но, в силу сохранения массы при реакции, имеем $\sum_i \nu_i M_i = 0$, т. е. снова приходим к уравнению (а), целиком определяющему химическое равновесие.

2. В какой пропорции (по числу молей, т. е. по объему) следует смешать азот и водород, чтобы получить при любых заданных температуре T и давлении p наибольший (равновесный) относительный выход аммиака? Газы считаются идеальными.

Решение. Введя парциальные давления p_i, запишем закон действующих масс для реакции $(1/2)N_2 + (3/2)H_2 = NH_3$ в виде

$$(p_{N_2})^{1/2} (p_{H_2})^{3/2} (p_{NH_3})^{-1} = K(P, T). \tag{а}$$

Обозначая относительную молярную концентрацию NH_3 (при равновесии) через x, а отношение равновесных концентраций H_2 и N_2 — через r, т. е. полагая

$$p_{NH_3} = Px, \qquad p_{H_2}/p_{N_2} = r,$$

и имея в виду, что $p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3} = P$, приведем (а) к виду

$$\frac{(1-x)^2}{(1+r)^2} \frac{r^{3/2}}{x} = \frac{1}{P} K(P, T).$$

При фиксированных P и T это соотношение определяет функцию $x(r)$. Из условия экстремума этой функции, $dx/dr = 0$, заключаем, что $x_{\max}$ получается при $r = 3$. Поскольку газы реагируют также в отношении 1 : 3, очевидно, что ту же пропорцию нужно выбрать и для исходной смеси.

3. В звездных атмосферах происходит сильная термическая ионизация паров металлов. С помощью закона действующих масс для равновесия электронного, ионного и атомного (нейтрального) газов при ионизации — рекомбинации получить зависимость степени однократной ионизации α от температуры и полного давления.

Решение. Вводя символ элемента A и стехиометрические коэффициенты ν_i, получаем

$$A \leftrightarrow e + A^+ \quad (e \text{ — электрон, } A^+ \text{ — ион}),$$

$$\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = -1, \quad \sum_1^3 \nu_i = -1.$$

Обозначая полное число первоначально нейтральных атомов через N, вводя степень ионизации α и молярные концентрации x_1, x_2, x_3, имеем для чисел реагентов при равновесии

$$n_e = \alpha N, \quad n_{A^+} = \alpha N, \quad n_A = (1-\alpha)N, \quad \sum_{k=1}^{3} n_k = (1+\alpha)N,$$

$$x_1 = (1-\alpha)/(1+\alpha), \quad x_2 = x_3 = \alpha/(1+\alpha).$$

Закон действующих масс имеет вид

$$x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3} = K(p, T), \tag{а}$$

где p — сумма парциальных давлений ионного, атомного и электронного газов, а константа равновесия K дается формулой

$$\ln K(p, T) = -\sum_k \nu_k \ln p + \frac{\Delta H}{RT} - \frac{1}{R}\int^T \frac{\Delta C_p}{T}\, dT + \text{const}. \tag{б}$$

Здесь $\Delta H \approx W$ — тепловой эффект реакции (в нашем случае он равен энергии ионизации, рассчитанной на 1 моль),

$$\Delta C_p = -\sum_k \nu_k C_{pk} = -(5R/2)\sum_k \nu_k = 5R/2$$

(теплоемкость C_p идеального одноатомного газа равна, как известно, $5R/2$). Подставляя (2) в уравнение равновесия (1), получим

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\, p = C_1 T^{5/2} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right).$$

4. Показать, что химическое равновесие в газах всегда термодинамически устойчиво.

Решение. Критерием устойчивости является положительный знак второго дифференциала термодинамического потенциала (§ 33):

$$(d^2\Phi)_{p,T} = d\alpha^2 \sum_{i,k} \nu_i \nu_k \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n_i \partial n_k}.$$

Для вычисления вторых производных $\partial^2\Phi/\partial n_i \partial n_k$ дифференцируем

(3.184) по n_i:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial n_i \partial n_k} = RT\left\{\frac{\delta_{ik}}{n_i} - \frac{1}{n}\right\}$$

(где $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$). Пользуясь этим значением $\partial^2\Phi/\partial n_i \partial n_k$ и принимая во внимание, что $\sum X_i = 1$, получаем

$$(d^2\Phi)_{p,T} = \frac{RTd\alpha^2}{n}\left\{\sum_i \frac{\nu_i^2}{X_i} - \left(\sum \nu_k\right)^2\right\} =$$

$$= \frac{RTd\alpha^2}{n}\sum\left(\frac{\nu_i}{\sqrt{X_i}} - \sqrt{X_i}\sum \nu_k\right)^2 \geqslant 0.$$

Таким образом, $d^2\Phi$ заведомо положителен; действительно, $d^2\Phi$ обращается в нуль только тогда, когда для всех i

$$X_i = \nu_i\left\{\sum_k \nu_k\right\}^{-1},$$

а это невозможно, так как все концентрации X_i положительны, а среди ν_i хотя бы одно ν_i обязательно отрицательно, так что часть X_i тоже отрицательна.

Часть II

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ВВЕДЕНИЕ

Постараемся коротко наметить содержание статистической физики — той главы теоретической физики, которую часто называют также кинетической теорией материи или статистической механикой.

Статистическую физику можно разделить на *статистическую термодинамику*, изучающую физические системы в состоянии термодинамического равновесия, и *статистическую кинетику*, занимающуюся теорией процессов в этих физических системах. При этом в статистической физике явно вводится в рассмотрение молекулярная структура системы — в этом ее характерное отличие от термодинамики и феноменологической теории процессов.

В отношении применяемых методов для статистической физики характерно, что она широко пользуется «статистическим методом», т. е. аппаратом математической теории вероятностей и теми физическими представлениями, которые с понятием вероятности связаны. Этим, собственно, и оправдывается название «статистическая физика».

Задачи, которые ставит и решает статистическая термодинамика (термодинамическая статистика), можно охарактеризовать следующим образом. Исходя из определенных представлений о строении и механизме системы, например газа, кристалла или излучения, определить значения различных физических величин в состоянии термодинамического равновесия, при данных внешних условиях — заданной температуре, объеме и т. д. При этом величины, характеризующие термодинамическое равновесие, рассматриваются как средние от тех или иных функций координат и импульсов нашей системы. Термодинамические равенства сохраняются при этом как точные равенства, но относящиеся только к этим средним значениям. Это дает возможность ввести в статистическую теорию все термодинамические величины: температуру, энтропию, свободную энергию и т. д.

Из сказанного вытекает, что предмет статистической термодинамики тот же, что и термодинамики формальной (феноменологической), не вводящей явно молекулярных представлений. Отличие в том, что последняя, помимо своих основных принципов, вынуждена использовать целый ряд результатов опыта — напри-

мер, вид уравнений состояний тел. Без использования такого рода эмпирических положений формальная термодинамика ничего дать не может. В статистической же физике в основу кладется та или иная модель тела, из которой уже получается уравнение состояния и все другие свойства тела. Однако резкую границу между феноменологической и статистической термодинамикой провести вряд ли возможно. Это традиционное разделение имеет в значительной степени историческое происхождение.

Статистическая теория не изменила, как уже было указано, математической формулировки основных уравнений термодинамики, однако она существенно изменила их понимание. Существенно именно то, что эти уравнения относятся только к средним значениям. От таких средних — термодинамически равновесных значений возможны отклонения — «флуктуации». Существование их вытекает уже из самых общих и простых молекулярно-кинетических представлений. С ними связан целый ряд явлений, например рассеяние света в прозрачных телах. Статистическая термодинамика дает теорию явлений и этого рода.

Важный этап в развитии статистической физики представляет собой введение в нее квантовых представлений. Хотя нельзя не учесть, что во многих вопросах классическая статистическая физика, связанная с классической механикой, уже позволила решить ряд задач, и хотя при решении, например, задач, относящихся к теории флуктуаций, она полностью сохранила свое значение и сейчас, все же, вообще говоря, классическая физика приводит к ряду непреодолимых затруднений, в частности в вопросах, касающихся теплоемкости тел. Решение всех этих задач дала только *квантовая статистика.*

В настоящее время известно, что, изучая движение электронов, атомов, мы должны пользоваться квантовой механикой. Законы классической механики — это приближенные законы, имеющие место для тел достаточно большой массы. Поэтому было бы естественно и в изложении статистики с самого начала исходить из квантовых законов и сразу рассматривать квантовую статистику, классическую же рассматривать как предельный случай, приближенно правильный при определенных условиях.

Классическая статистика дает правильные результаты при удачно выбранной модели системы, выбор которой часто не может быть оправдан без квантовых представлений (примером этому служит представление молекул двухатомного газа в виде двух жестко связанных материальных точек, ср. § 38). Кроме того, для применимости классической статистики необходимо условие достаточно высокой температуры.

Изложение в этой книге, однако, начнем не с квантовой статистики, а с классической, чтобы сначала на ней проследить постановку задачи. Этим путем, пожалуй, можно яснее поставить

и проследить общую задачу статистической теории, характерную как для классической, так и для квантовой статистики.

Статистическая кинетика занимается теорией процессов в телах. При этом здесь опять в отличие от феноменологической кинетики (например, гидро- и аэродинамики, формальной теории теплопроводности и т. д.) явно применяются определенные представления о молекулярном строении рассматриваемой физической системы. Примерами относящихся сюда задач могут служить вопросы, рассматриваемые в кинетической теории газов, в частности теория процессов диффузии, теплопроводности, вязкости газов. Здесь удается не только обосновать известные эмпирические законы этих процессов, но и установить зависимость входящих в них постоянных от состояния газа и свойств его молекул.

При решении относящихся к кинетике вопросов задача никогда не решается как задача механики совокупности молекул. В настоящее время в этой области можно наметить общий метод, который как в классической, так и в квантовой теории состоит в том, что вводится вероятность состояния системы при определенном начальном состоянии, так называемая вероятность перехода. Эти вероятности переходов удовлетворяют некоторым уравнениям, отражающим особенности рассматриваемого процесса, и при таком подходе учитывается возможность флуктуаций. Законы феноменологической кинетики относятся к некоторым средним значениям.

В этой книге излагаются только отдельные задачи, относящиеся к статистической кинетике (гл. 6), и некоторые общие методы в их связи с задачами статистической термодинамики.

Глава 1

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕМЫ МЕХАНИКИ. О СМЫСЛЕ ПОНЯТИЯ ВЕРОЯТНОСТИ

§ 1. Уравнения Гамильтона. Фазовое пространство

Как известно из механики, дифференциальные уравнения движения любой механической консервативной системы могут быть записаны в *форме Гамильтона*:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad k = 1, 2, \ldots, n. \tag{1.1}$$

Здесь q_k, p_k — обобщенные координаты и импульсы,

$$H(q, p) = H(q_1, q_2, \ldots, q_n; p_1, p_2, \ldots, p_n)$$

— *гамильтонова функция* системы. Она равна полной энергии системы, выраженной в функции от координат и импульсов. Вид этой функции определяется рассматриваемой системой. Гамильтонова функция H связана с *функцией Лагранжа* L соотношением

$$H = \sum_{k=1}^{n} p_k \dot{q}_k - L;$$

здесь n обозначает число *степеней свободы* системы.

Если движение рассматривается в инерциальной системе координат, если также отсутствует магнитное поле и можно пользоваться законами нерелятивистской механики (в дальнейшем мы почти исключительно и будем иметь дело с этим простейшим случаем), то гамильтонова функция равна сумме кинетической энергии K и потенциальной энергии U:

$$H = K(q, p) + U(q).$$

Интегралы движения, т. е. решения системы дифференциальных уравнений (1.1), могут быть представлены в виде

$$p_k = \varphi_k(q_l^0, p_l^0, t), \quad q_k = \psi_k(q_l^0, p_l^0, t), \tag{1.2}$$
$$k, l = 1, 2, \ldots, n,$$

где q_l^0, p_l^0 — начальные значения координат и импульсов. Функции φ_k и ψ_k — однозначные непрерывные функции аргументов q_l^0, p_l^0. Интегралы движения могут быть записаны еще и в иной форме. А именно, разделив на уравнение $\dot{p}_1 = -\partial H/\partial q_1$ остальные

$2n-1$ уравнений (1.1), получим

$$\frac{dq_1}{dp_1} = -\frac{\partial H/\partial p_1}{\partial H/\partial q_1}, \ldots, \frac{dp_n}{dp_1} = \frac{\partial H/\partial q_n}{\partial H/\partial q_1}. \tag{1.3}$$

Эта система, в случае не зависящей от времени гамильтоновой функции, не содержит t. Она имеет $2n-1$ интегралов, и в это число входит, очевидно, прежде всего, *интеграл энергии*

$$\Phi_1(q, p) \equiv H(q, p) = \alpha_1 = E \tag{1.4}$$

и, кроме того, еще $2n-2$ интегралов:

$$\begin{gathered}\Phi_2(q, p) = \alpha_2, \ldots, \Phi_n(q, p) = \alpha_n, \\ \Psi_2(q, p) = \beta_2, \ldots, \Psi_n(q, p) = \beta_n,\end{gathered} \tag{1.5}$$

где $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$; $\beta_2, \ldots, \beta_n$ — постоянные интегрирования. Последний интеграл можно получить, решая, например, уравнение

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_1} \tag{1.6}$$

и пользуясь (1.4) и (1.5). Он имеет вид

$$\Psi_1(q, p) = t + \beta_1. \tag{1.7}$$

Действительно, прибавление к t любой постоянной не нарушает дифференциальных уравнений, так как в них t входит только под знаком дифференциала.

Для системы с одной степенью свободы все свойства решений уравнений движения легко могут быть пояснены путем графического изображения на плоскости. Рассмотрим, например, движение линейного гармонического осциллятора. Гамильтонова функция (для случая, когда масса равна единице) [12] имеет следующий вид:

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2). \tag{1.8}$$

Уравнения Гамильтона

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\omega^2 q$$

имеют интегралы, которые могут быть написаны в виде

$$q = q^0 \cos \omega t + \frac{p_0}{\omega} \sin \omega t, \qquad p = -\omega q^0 \sin \omega t + p^0 \cos \omega t \tag{1.9}$$

или в виде интеграла энергии

$$2H = p^2 + \omega^2 q^2 = 2E \tag{1.10}$$

и соотношения, определяющего зависимость p и q от времени:

$$\frac{1}{\omega} \arccos \frac{\omega q}{\sqrt{p^2 + \omega^2 q^2}} = t + \beta. \tag{1.11}$$

Состояние осциллятора можно изобразить точкой на «фазовой плоскости» q, p. Движению системы соответствует перемещение изображающей фазовой точки по «фазовой линии», определенной в нашем случае уравнением энергии. Эти кривые постоянной энергии представляют собой систему подобных эллипсов. Второй интеграл (1.11) определяет скорость движения фазовой точки по этой кривой.

В случае системы со многими степенями свободы пользуются аналогичной геометрической терминологией. Если величины q_k и p_k рассматривать как прямоугольные координаты в пространстве $2n$ измерений, то состояние системы («фаза») определяется точкой («фазовой точкой» или изображающей точкой) в этом $2n$-мерном «фазовом пространстве». Если наша система — отдельная молекула, это пространство называют μ-пространством, если же это совокупность частиц (газ или другое тело в целом), то Г-пространством. С течением времени изображающая точка перемещается в фазовом пространстве по кривой, по «фазовой траектории». Эта кривая определяется пересечением $2n-1$ «поверхностей» (1.4) и (1.5). Поэтому она в любом случае лежит на «поверхности энергии».

Последний интеграл (1.7) определяет перемещение изображающей точки во времени. Производные $\dot{q}_k$ и $\dot{p}_k$ могут рассматриваться как компоненты $2n$-мерного вектора «фазовой скорости» — скорости движения изображающей точки по фазовой траектории. Заметим, что в силу однозначности решений уравнений движения две различные фазовые траектории пересекаться не могут. (Действительно, если бы это имело место, то, при начальном положении изображающей точки в точке их пересечения, начальное состояние систем определяло бы дальнейшее движение неоднозначно.)

Если мы рассмотрим не одну систему, а целую совокупность их, то состояние будет определено совокупностью фазовых точек, движение — совокупностью фазовых траекторий. Для наглядного представления мы можем сравнить наши фазовые точки с совокупностью частиц, взвешенных в жидкости (или, в пределе, в случае непрерывного их распределения, с краской, введенной в жидкость) и движущихся вместе с ней. При этом мы должны считать поток жидкости стационарным, так как в силу уравнений Гамильтона (H не зависит от t) фазовая скорость в данной точке не зависит от времени.

В статистической физике понятие поверхности энергии играет существенную роль. Поэтому приведем еще примеры, касающиеся поверхности энергии в простейших случаях.

Рассмотрим систему со многими степенями свободы, совершающую малые колебания около положения равновесия. Как известно из механики, в этом случае всегда могут быть найдены «нормальные» координаты. В этих координатах гамильтонова

функция выражается так:

$$H = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n}\left(p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2\right), \tag{1.12}$$

где ω_k — собственные частоты системы. Уравнение энергии имеет вид

$$\sum_{k=1}^{n}\left(p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2\right) = 2E. \tag{1.13}$$

Оно представляет собой $2n$-мерный эллипсоид с полуосями

$$a_k = \sqrt{2E}, \quad b_k = \sqrt{2E}/\omega_k. \tag{1.14}$$

В качестве модели идеального одноатомного газа мы будем пользоваться представлением о системе невзаимодействующих материальных точек (в какой мере такое представление возможно, будет сказано ниже). Поскольку, однако, мы рассматриваем газ в сосуде (для простоты, допустим, прямоугольной формы) с координатами стенок a, a^*, b, b^*, c, c^*, мы должны учесть взаимодействие частиц со стенками.

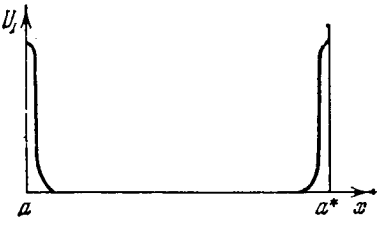


Рис. 1.

Мы не будем рассматривать детально вида этого взаимодействия: для нас важно только, что у стенок потенциальная энергия взаимодействия сильно увеличивается (вдали от них она нуль), и появляются очень большие силы отталкивания, так что частица любой скорости отскакивает от стенок. Соответствующий ход потенциальной энергии одной частицы U_I в зависимости от координаты x изображен на рис. 1.

Гамильтонову функцию можно поэтому записать в следующем виде:

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\left(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2\right) + \sum_{i=1}^{N}\left\{U_I(x_i) + U_{II}(y_i) + U_{III}(z_i)\right\}, \tag{1.15}$$

где функции U_I, U_{II}, U_{III} имеют указанный выше вид, N — число частиц в газе, так что $n = 3N$.

«Сечение» (след) поверхности энергии n-мерным пространством импульсов (все координаты постоянны) определяется уравнением

$$\sum_{i=1}^{N}\left(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2\right) = \text{const}, \tag{1.16}$$

что представляет собой $3N$-мерный шар. След поверхности энергии

на 2-мерной плоскости x, p_x определяется уравнением

$$\frac{1}{2m} p_x^2 + U_I(x) = \text{const}. \tag{1.17}$$

Принимая во внимание сказанное относительно функции U_I, легко представить, что этот след имеет характер, изображенный на рис. 2.

След в пространстве p_x, p_y, x дается уравнением

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + U_I(x) = \text{const}. \tag{1.18}$$

Он изображен на рис. 3 и имеет вид бочки. Мы можем, таким

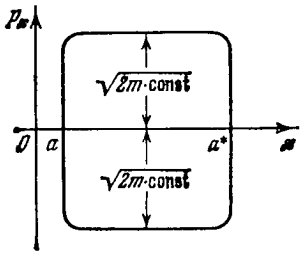


Рис. 2.

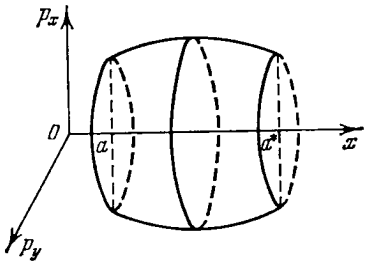


Рис. 3.

образом, охарактеризовать нашу поверхность энергии как поверхность «бочкообразную».

§ 2. Теорема Лиувилля

Для движения систем, подчиняющихся законам механики в форме Гамильтона, если состояние их описывать при помощи канонически сопряженных переменных q_k и p_k, имеет место *теорема Лиувилля.*

Рассмотрим прежде всего формулировку ее для простейшего случая системы с одной степенью свободы, для линейного осциллятора. Пусть в момент $t = 0$ имеется площадка, занятая на фазовой плоскости изображающими точками некоторой (непрерывной) совокупности систем. При движении данная площадка будет, очевидно, перемещаться и деформироваться. Однако размер ее (площадь) при этом не изменится.

Действительно, координаты фазовых точек этой площадки при движении преобразуются от q^0, p^0 в q, p согласно уравнению (1.9). Это преобразование может быть представлено как совокупность трех преобразований:

1) перехода от q^0, p^0 к x, y:

$$x = q^0, \quad y = p^0/\omega, \tag{2.1}$$

т. е. с помощью растяжения всех фигур на плоскости в ω раз в направлении оси ординат;

2) перехода от x, y к x', y' путем поворота на угол $\varphi = \omega t$:

$$x' = x\cos\varphi + y\sin\varphi, \quad y' = -x\sin\varphi + y\cos\varphi; \tag{2.2}$$

3) перехода от x', y' к q, p с помощью сжатия в ω раз в направлении оси ординат:

$$q = x', \quad p = \omega y'. \tag{2.3}$$

При повороте 2) площадь не меняется; изменения площади при сжатии 3) и растяжении 1) взаимно компенсируются. Таким образом, величина площади остается прежней, хотя форма площади, вообще говоря, изменяется [13].

Теперь рассмотрим теорему Лиувилля для общего случая. Она формулируется так:

Величина $2n$-мерного объема, занятого в определенный момент времени некоторой непрерывной совокупностью фазовых точек, не изменяется при их движении.

Пусть в начальный момент $t = 0$ фазовые точки непрерывно заполняли некоторую область $\mathcal{G}_0$ фазового пространства. Фазовый объем этой области G_0 равен интегралу от элемента фазового пространства по этой области:

$$G_0 = \int\limits_{\mathcal{G}_0}\int dq^0 dp^0, \tag{2.4}$$

причем $dq^0 dp^0 = dq_1^0 \ldots dp_n^0$.

Фазовые точки нашей совокупности систем движутся, и с течением времени координаты и импульсы их изменяются. В момент времени t точки будут находиться в некоторой области $\mathcal{G}_t$, которая определится из $\mathcal{G}_0$, если каждую точку ее (q^0, p^0) заменить в согласии с интегралами уравнений движения (1.2) на (q, p). Объем области $\mathcal{G}_t$ будет

$$G_t = \int\limits_{\mathcal{G}_t}\int dq\, dp. \tag{2.5}$$

Теорема Лиувилля утверждает, что $G_t = G_0$. Прежде чем перейти к доказательству, заметим, что, как было указано выше, движение фазовых точек можно уподобить движению частиц, взвешенных в жидкости, или (при непрерывном их распределении) движению краски (при отсутствии диффузии), распределенной в жидкости. Поэтому и движение, рассматриваемое в теореме Лиувилля с этой точки зрения, можно представить происходящим в *несжимаемой* жидкости. Это справедливо потому, что при движении величина G_t (будем считать, что этот объем закрашен краской) не меняется.

Как известно, компоненты скоростей несжимаемой жидкости удовлетворяют уравнению

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}}{\partial z} = 0. \tag{2.6}$$

Это условие является необходимым и достаточным для того, чтобы при движении объем данной массы жидкости не менялся. Слагающие скорости фазовых точек $(\dot{q}_k, \dot{p}_k)$ в силу уравнений Гамильтона удовлетворяют условию

$$\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k}\right) = \sum_{k=1}^{n}\left\{\frac{\partial}{\partial q_k}\left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\right) + \frac{\partial}{\partial p_k}\left(-\frac{\partial H}{\partial q_k}\right)\right\} = 0. \tag{2.7}$$

Чтобы внешняя аналогия этих уравнений была полной, введем единообразное обозначение для координат фазовых точек. Положим

$$q_k = X_k, \quad p_k = X_{n+k}, \tag{2.8}$$

тогда (2.7) можно переписать в виде

$$\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_k}{\partial X_k} = 0, \tag{2.9}$$

вполне подобном (2.6) и соответствующем равенству нулю *2n-мерной дивергенции* фазовой скорости. Это условие легко истолковать так же, как равенство нулю дивергенции скорости в трех измерениях. Им устанавливается, что число «фазовых точек», входящих в любой фиксированный фазовый объем, равно числу выходящих, а это и есть условие несжимаемости «фазовой жидкости».

Покажем теперь, что в многомерном пространстве условие (2.9), так же как (2.6) в трехмерном, выражает «несжимаемость», и тем самым докажем теорему Лиувилля.

В новых обозначениях имеем

$$G_0 = \int\limits_{\mathcal{G}_0}\int dX_1^0 \ldots dX_{2n}^0, \quad G_t = \int\limits_{\mathcal{G}_t}\int dX_1 \ldots dX_{2n}. \tag{2.10}$$

Чтобы сравнить величины G_0 и G_t, лучше всего преобразовать интегралы как (2.6) в трехмерном, выражает «несжимаемость», и тем самым докажем В силу только что сказанного это можно сделать, если в G_t заменить, пользуясь (1.2), интегрирование по координатам и импульсам в момент t интегрированием по их значениям в момент 0. Тогда получим

$$G_t = \int\limits_{\mathcal{G}_0}\int \left|\frac{\partial(X_1, \ldots, X_{2n})}{\partial(X_1^0, \ldots, X_{2n}^0)}\right| dX_1^0 \ldots dX_{2n}^0. \tag{2.11}$$

Таким образом, все зависит от величины функционального определителя

$$D(t) = \frac{\partial(X_1, \ldots, X_{2n})}{\partial(X_1^0, \ldots, X_{2n}^0)}. \tag{2.12}$$

Сейчас мы покажем, что согласно (1.1), т. е. в силу уравнений Гамильтона, $D(t) = 1$. А тогда, очевидно, $G_t = G_0$, и теорема Лиувилля будет доказана.

В новых обозначениях интегралы движения (1.2) можно записать так:

$$X_k = f_k\left(X_1^0, \ldots, X_{2n}^0, t\right). \tag{2.13}$$

Определитель $D(t) = \mathrm{Det}\,(a_{ik})$ есть определитель $2n$-порядка, где $a_{ik} = \partial X_i/\partial X_k^0$; $i, k = 1, \ldots, 2n$.

Докажем сначала, что определитель $D(t)$ не зависит от времени. Для этого дифференцируем его по t по известным правилам:

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{i,k=1}^{2n} \frac{\partial D}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt}. \tag{2.14}$$

Здесь знак d/dt обозначает, в сущности, частную производную при постоянных X_k^0, так что, например, $dX_k/dt = \dot{X}_k$. Как известно,

$$\frac{\partial D}{\partial a_{ik}} = D_{ik}, \tag{2.15}$$

где D_{ik} есть минор определителя D:

$$\frac{da_{ik}}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{\partial X_i}{\partial X_k^0} = \frac{\partial^2 X_i}{\partial X_k^0 \partial t} = \sum_{l=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_l} \frac{\partial X_l}{\partial X_k^0} = \sum_{l=1}^{2n} a_{lk} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_l}. \tag{2.16}$$

Введя полученное в (2.14), имеем

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{i,k,l=1}^{2n} D_{ik} a_{lk} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_l}. \tag{2.17}$$

А так как по свойству миноров

$$\sum_{k=1}^{2n} D_{ik} a_{lk} = \begin{cases} D, & i = l, \\ 0, & i \neq l, \end{cases} \tag{2.18}$$

то в (2.17) останутся только члены с $i = l$ и

$$\frac{dD}{dt} = D \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i}. \tag{2.19}$$

Но в силу (2.9) правая часть равна нулю, поэтому

$$\frac{dD}{dt} = 0 \tag{2.20}$$

и D не зависит от t. Чтобы определить D, достаточно найти его величину при $t = 0$. В этом случае элементы определителя равны

$$a_{ik}^0 = \frac{\partial X_i^0}{\partial X_k^0} = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k; \end{cases}$$

поэтому $D(0) = 1$. Следовательно, и при любом t будет $D(t) = 1$. Теорема Лиувилля доказана.

Приведем еще один простой пример. Рассмотрим упругий удар двух шаров, движущихся по прямой (и не могущих с нее сойти). Пусть массы шаров m и M, импульсы их до удара p^0 и P^0 и после удара p и P. Они связаны соотношением

$$p^0 + P^0 = p + P, \tag{2.21}$$

выражающим сохранение полного импульса, и соотношением

$$\frac{p^{02}}{m} + \frac{P^{02}}{M} = \frac{p^2}{m} + \frac{P^2}{M}, \tag{2.21а}$$

выражающим закон сохранения энергии. Отсюда, как известно из механики, вытекает, что p и P связаны с p^0 и P^0 линейными однородными соотношениями.

Будем рассматривать два момента: непосредственно предшествующий удару и следующий за ним. Тогда координаты в эти моменты будут $q^0 = q$, $Q^0 = Q$, так что в выражении для фазового объема

$$\int\int\int\int dq\, dQ\, dp\, dP$$

имеет место равенство

$$\int\int dq\, dQ = \int\int dq^0 dQ^0,$$

и остается только показать, что

$$\int\int dp\, dP = \int\int dp^0 dP^0. \tag{2.22}$$

Импульсы p и P можно рассматривать как прямоугольные координаты точки на плоскости. Если положить $p^0 = \sqrt{m}x^0$, $P^0 = \sqrt{M}y^0$, $p = \sqrt{m}x$, $P = \sqrt{M}y$, то переход от p^0 и P^0 к p и P можно представить себе как результат следующих преобразований:

1) Преобразование от p^0 и P^0 к x^0 и y^0:

$$p^0 = \sqrt{m}x^0, \quad P^0 = \sqrt{M}y^0. \tag{2.23}$$

Это — изменение масштаба (сжатие любой фигуры) в $\sqrt{m}$ раз по оси абсцисс и в $\sqrt{M}$ раз по оси ординат.

2) Преобразование от x^0, y^0 к x, y. При этом преобразовании в силу (2.21) и (2.21а) получаем

$$x^{02} + y^{02} = x^2 + y^2, \quad \sqrt{m}x^0 + \sqrt{M}y^0 = \sqrt{m}x + \sqrt{M}y. \tag{2.24}$$

Первое из двух соотношений показывает, что это линейное преобразование — ортогональное (и при этом в силу второго соотношения такое, при котором семейства прямых $\sqrt{m}x^0 + \sqrt{M}y^0 = \text{const}$ преобразуются в самих себя, а следовательно, оно является преобразованием отражения от прямой, перпендикулярной к линиям этого же семейства).

3) Преобразование от x, y к p и P:

$$x = p/\sqrt{m}, \quad y = P/\sqrt{M}. \tag{2.25}$$

Это — растяжение любой фигуры в $\sqrt{m}$ раз по оси абсцисс и в $\sqrt{M}$ раз по оси ординат.

Площадь любой фигуры на нашей плоскости импульсов не изменяется при преобразовании 2) в силу его ортогональности. При преобразовании 1) площади изменяются, очевидно, в $1/\sqrt{mM}$ раз, а при преобразовании 3) — в $\sqrt{mM}$ раз. Поэтому в результате всех этих преобразований площадь любой фигуры остается без изменений, т. е. в полном согласии с теоремой Лиувилля.

Справедливость теоремы Лиувилля существенно упрощает ряд выводов статистической теории. Поэтому в статистической физике почти исключительно пользуются *канонически сопряженными* переменными q и p, так как только в этих переменных данная теорема выражается в изложенной форме.

Заметим еще, что величина фазового объема представляет собой *инвариант* относительно преобразования координат (и при соответствующем преобразовании импульсов). Не приводя доказательства*), заметим только, что по существу это положение уже доказано нами путем выкладок, приведенных для доказательства теоремы Лиувилля. Дело в том, что, как известно**), всякое каноническое преобразование q и p может быть представлено в виде совокупности бесконечно малых преобразований, удовлетворяющих уравнениям типа Гамильтона, причем t играет роль параметра преобразования (например, роль угла поворота координатных осей). При преобразованиях совершенно того же типа, что и преобразования p и q, при движении системы по теореме Лиувилля фазовый объем не меняется [14].

§ 3. Формальное и физическое понятие вероятности

Статистическая физика широко использует идеи, метод и математический аппарат *теории вероятностей*. Поэтому здесь необходимо привести основные положения этой последней и выяснить смысл их, имея в виду применение к вопросам статистической физики.

Современная математическая теория вероятностей, как всякая математическая теория, строится, исходя из ряда определений и аксиом, относящихся к понятию вероятности. Пользуясь ими, можно, зная вероятности одних «событий» (под событием понимается совокупность значений одного или нескольких пе-

*) *Гиббс Дж. В.* Основные принципы статистической механики.— М.; Л.: Гостехиздат, 1946, гл. I.

**) *Уиттекер Е.* Аналитическая динамика.— М.; Л.: ОНТИ, 1937, гл. XI.

ременных — «случайных величин»), находить вероятности других событий.

Вероятностью событий называют положительные числа, обладающие свойствами, которые мы приводим здесь, ограничиваясь частным случаем, когда случайная величина принимает конечное число значений *).

Пусть переменная x принимает n значений: $x_1, x_2, \ldots, x_n$ и $W(x)$ — такая положительная функция x, что $\sum_{i=1}^{n} W(x_i) = 1$; величина $W(x)$ называется вероятностью значения x. Пусть $\mathscr{X}$ — совокупность значений $x_{q_1}, x_{q_2}, \ldots, x_{q_s}$. Вероятностью этой совокупности значений называют величину

$$W(\mathscr{X}) = \sum_{k=1}^{s} W(x_{q_k}). \tag{3.1}$$

Если $\mathscr{X}'$ и $\mathscr{X}''$ — две разные совокупности значений (не имеющие общих точек — «непересекающиеся») и $\mathscr{X}'$ — совокупность значений $x_{q_1}, x_{q_2}, \ldots, x_{q_l}$, а $\mathscr{X}''$ — совокупность значений $x_{q_l+1}, x_{q_l+2}, \ldots, x_{q_s}$, то, очевидно,

$$W(\mathscr{X}) = W(\mathscr{X}') + W(\mathscr{X}'')$$

(«теорема сложения вероятностей»).

Пусть теперь мы имеем две переменные: переменную x, принимающую значения $x_1, x_2, \ldots, x_n$, и переменную y, принимающую значения $y_1, y_2, \ldots, y_m$. Кроме того, задана положительная функция $W(x, y)$, причем

$$\sum_{i=1,k=1}^{i=n,k=m} W(x_i, y_k) = 1.$$

Тогда величина $W(x, y)$ называется вероятностью значений x, y. Вероятностью совокупности значений $\mathscr{C}(x_{q_1}, \ldots, x_{q_l}, y_{p_1}, \ldots, y_{p_s})$ называется величина

$$W(\mathscr{C}) = \sum_{i=1,\ k=1}^{i=l,k=s} W(x_{q_i}, y_{p_k}). \tag{3.2}$$

Для двух разных непересекающихся совокупностей $\mathscr{C}'$ и $\mathscr{C}''$, если $\mathscr{C} = \mathscr{C}' + \mathscr{C}''$, имеем

$$W(\mathscr{C}) = W(\mathscr{C}') + W(\mathscr{C}''). \tag{3.3}$$

---

*) По вопросу об основах математической теории вероятностей см.: *Колмогоров А. Н.* Основные понятия теории вероятностей.— 2-е изд.— М.: Наука, 1974, а также: *Бернштейн С. Н.* Теория вероятностей.— 4-е изд.— М.; Л.: Гостехиздат, 1946; *Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей.— 5-е изд.— М.: Наука, 1969. Здесь же мы не стремимся ни к общности, ни к строгости, приводя в дальнейшем только основные моменты для того, чтобы было ясно, что понимается под «формальной теорией вероятностей».

Вероятностью значения x называется величина

$$W_1(x) = \sum_{i=1}^{m} W(x, y_i). \tag{3.4}$$

Условной вероятностью y при заданном x называется величина

$$W_x(y) = \frac{W(x, y)}{W_1(x)}. \tag{3.5}$$

Если $W_x(y)$ не зависит от x, то случайные величины x и y называются *статистически независимыми*, и

$$W(x, y) = W_1(x)W_2(y).$$

Совокупность этих положений (и их обобщений на случайные величины, принимающие бесконечное число дискретных или непрерывных значений в пространстве любого числа измерений) и всех теорем, которые из них выводятся, мы будем называть «формальной теорией вероятностей». Чтобы эта теория могла быть применена в вопросах физики (а также и любой другой конкретной науки, например биологии), нужно, однако, сделать еще один важный шаг — вложить конкретный смысл в понятие вероятности. Дело в том, что во всех приложениях понятие вероятности события отождествляется с *относительной частотой* его появления при тех или иных условиях. В формальной же теории вероятностей конкретный смысл понятия вероятности остается произвольным. Вероятность никак не связывается с какой бы то ни было частотой появления, и поэтому, в сущности, формальная теория вероятностей может применяться так, что вероятности вообще приписывается смысл, ничего общего с частотой появления события не имеющий.

При решении этого вопроса в приложениях можно идти двумя путями. Можно, во-первых, при каждом применении определить смысл ряда понятий: вероятности, условной вероятности и статистической независимости. Такой путь мыслим в статистической физике для ограниченного круга вопросов, в классической статистической термодинамике этот путь намечен в §§ 8 и 9.

Однако гораздо более общее и плодотворное решение этого вопроса получается на другом пути. Этот путь, систематически проведенный Мизесом, состоит в том, что уже в рамках математической теории понятие вероятности события связывается с относительной частотой его появления в целой последовательности событий. Хотя при проведении этой идеи встречаются серьезные математические трудности, однако, по-видимому, они могут быть преодолены. Основным является понятие «коллектива». Коллективом называется бесконечная последовательность значений одной переменной (или нескольких переменных), обладающая следующими двумя свойствами.

1. Пусть среди n первых элементов последовательности $n(x)$ элементов, которым соответствует значение переменной x, существует предел

$$W(x) = \lim_{n\to\infty} \frac{n(x)}{n} \tag{3.6}$$

или, в случае двух переменных, предел

$$W(x, y) = \lim_{n\to\infty} \frac{n(x, y)}{n},$$

который называется вероятностью значения x.

2. При любом выборе «подпоследовательности» n' элементов, являющейся частью последовательности n, существует предел

$$W'(x) = \lim_{n'\to\infty} \frac{n'(x)}{n'}, \tag{3.6а}$$

причем

$$\frac{W'(x_1)}{W'(x_2)} = \frac{W(x_1)}{W(x_2)}. \tag{3.6б}$$

Это второе свойство может быть названо *произвольностью выбора* [15]. Таким образом, при этом подходе вероятность всегда характеризует определенный «коллектив», и каждой операции над вероятностями соответствует построение по определенному закону нового коллектива. Например, при переходе от одного коллектива к другому, элементами которого являются совокупности элементов первого, мы получаем коллектив, для которого вероятности равны сумме первоначальных. Если из коллектива значений двух переменных x, y взять последовательность тех значений, для которых x имеет заданное значение, то легко показать, что эта новая последовательность тоже будет коллективом, причем для него вероятность равна условной вероятности $W_x(y)$.

Такая постановка задачи сразу связывает вероятностные понятия с частотой появления и потому позволяет ясно сформулировать задачу во всех вопросах, где эти понятия применяются. Вероятностные понятия применяются к явлениям, которые могут быть неограниченно повторены при некоторых неизменных условиях. Последовательность появления определенных событий при этих условиях рассматривается как коллектив, и, таким образом, открывается возможность применения теории вероятностей к конкретным вопросам. Уже в квантовую механику входит понятие вероятности, которое имеет в ней именно такой смысл. Поэтому опирающаяся на квантовую механику квантовая статистика также неизбежно базируется на подобных представлениях. В статистической теории процессов, например в теории броуновского движения, применяют понятие вероятности перехода и существенно пользуются понятием статистической независимости.

Все эти понятия могут получить определенный физический смысл только при условии, если понятие вероятности связывать с некоторой последовательностью событий — коллективом.

§ 4. Совокупности систем

Мы уже видели, что, вместо того чтобы рассматривать движение одной системы, можно рассматривать движение совокупности независимых систем. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Пусть имеется N систем (будем считать, что число N неограниченно велико). Состояние каждой системы изображается точкой в фазовом пространстве. Доля общего числа систем, фазовые точки которых в момент t заключены в элементе $dX = dX_1 dX_2 \dots dX_{2n} = dq_1 dq_2 \dots dp_n$, составляет

$$w(X, t)\, dX.$$

Функцию $w(X, t) = w(q_1, q_2, \dots, p_n, t)$ называют *фазовой плотностью* распределения. Ее можно также рассматривать, как *плотность вероятности* того, что система имеет данное состояние. (Очевидно, что «произвольность выбора» здесь не используется, так что понятие вероятности можно понимать и чисто формально.) С течением времени изображающие точки нашей совокупности движутся в фазовом пространстве, поэтому меняется и плотность их распределения w. Найдем законы изменения этой функции.

Все системы, которые в момент t находились в объеме dX, через промежуток времени dt перейдут в элемент dX', получающийся из dX путем его движения в фазовом пространстве. Значит, число систем в dX' к моменту $t + dt$ равно числу систем в dX к моменту t, т. е.

$$w(X', t + dt)\, dX' = w(X, t)\, dX. \tag{4.1}$$

В терминах теории вероятностей это равенство выражает, что фазовая точка, находившаяся в момент t в элементе dX, с достоверностью окажется в элементе dX' в момент $t + dt$.

В силу теоремы Лиувилля $dX' = dX$ и, кроме того, X имеет в фазовом пространстве координаты $q_1, q_2, \dots, p_n$, а точка X' — фазовые координаты $q_1 + \dot{q}_1 dt$, $q_2 + \dot{q}_2 dt$, $\dots$, $p_n + \dot{p}_n dt$. Поэтому получаем $w(X', t + dt) = w(X, t)$, т. е.

$$w(q_1 + \dot{q}_1 dt, q_2 + \dot{q}_2 dt, \dots, p_n + \dot{p}_n dt, t + dt) = w(q_1, q_2, \dots, p_n, t)$$

или

$$\frac{dw}{dt} = \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial w}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) + \frac{\partial w}{\partial t} = 0. \tag{4.2}$$

Заменяя, в согласии с уравнениями Гамильтона, $\dot{q}_k$ на $\partial H/\partial p_k$, а $\dot{p}_k$ на $-\partial H/\partial q_k$, получим

$$\sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial w}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) + \frac{\partial w}{\partial t} = 0. \tag{4.3}$$

Далее, найдем условие стационарности распределения, т. е. найдем такую фазовую плотность, которая не меняется при движении систем.

Стационарное распределение должно удовлетворять условию

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 0$$

или, в силу (4.3), условию

$$\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\frac{\partial H}{\partial p_k}-\frac{\partial w}{\partial p_k}\frac{\partial H}{\partial q_k}\right)=0. \tag{4.4}$$

Это — линейное дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка для функции w. Соответствующая ему система в полных производных — система (1.3). Согласно известному правилу, общий интеграл уравнения (4.4) есть произвольная функция всех интегралов уравнений системы (1.3). Таким образом,

$$w=f(\Phi_1,\ \Phi_2,\ \ldots,\ \Phi_n,\ \Psi_2,\ \Psi_3,\ \ldots,\ \Psi_n). \tag{4.5}$$

Это — наиболее общий вид стационарной плотности распределения.

Глава 2

ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 5. Термодинамическое равновесие. Внешние и внутренние параметры

Как известно, задача термодинамики — это изучение свойств тел в *состоянии равновесия* («термодинамического равновесия»). Эта же задача ставится и в статистической термодинамике, которой будет посвящена эта глава книги. Только в статистической теории мы будем исходить из определенных представлений о строении тела — его молекулярной структуры, будем считать, что нам известны силы, действующие между его частицами, и взаимодействие его частиц с внешними телами. Задача статистической термодинамики — исходя из определенной молекулярной модели тела, найти свойства этого тела и их зависимость от температуры и внешних условий, в которых оно находится.

В классической статистике состояние системы определяется, так же как в классической механике, заданием всех координат и скоростей (или импульсов) системы.

Разберем более подробно, как можно поставить задачу статистической термодинамики. Для конкретности рассмотрим задачу на примере, предполагая, что наша система — газ.

Состояние газа определяется заданием координат и скоростей всех его молекул. Однако, кроме этого, нужно как-то задать и другие условия, в которых находится наша система. Нужно определить положение стенок сосуда, положение внешних тел, действующих на молекулы газа с определенными силами, или величину этих внешних сил (например, силы тяжести).

Координаты внешних по отношению к рассматриваемой системе тел или любые их функции мы называем *внешними параметрами*. Величины, зависящие от координат и скоростей частиц рассматриваемой системы (которые могут зависеть также и от внешних параметров), будем называть *внутренними параметрами* системы. Любая однозначная функция состояния системы, т. е. функция координат и скоростей частиц, является, таким образом, внутренним параметром.

Давление газа на стенку, т. е. сила, с которой действуют молекулы газа на стенку, зависит от взаимного положения молекул и стенки. Это — внутренний параметр. Число молекул в определенной части сосуда (например, в нижней половине его) зависит

от их координат, значит, и эта величина — внутренний параметр. Если газ состоит из молекул, представляющих собой электрические диполи, то проекция электрического момента всего газа на какое-нибудь направление зависит от углов, которые образуют дипольные моменты молекул с этим направлением. Значит, проекция электрического момента газа — внутренний параметр. Если газ состоит из молекул, способных диссоциировать на атомы, то доля диссоциированных молекул — тоже внутренний параметр; она зависит от положения атомов. Магнитный момент газа, состоящего из электрически заряженных частиц,— тоже внутренний параметр; он зависит от положения и скоростей частиц.

Задание внешних параметров еще не определяет полностью условий, в которых находится система. Кроме этого нужно еще знать, как происходит тепловой обмен с окружающими телами. Можно, например, рассматривать систему, для которой этот тепловой обмен исключен,— систему, помещенную в адиабатическую оболочку. Можно также рассматривать систему, способную обмениваться теплом с окружающими телами заданной температуры. В этом случае мы будем говорить, что система *находится в термостате.*

Выводы термодинамики обычно используют следующее положение: *Значения всех внутренних параметров при термодинамическом равновесии зависят только от внешних параметров и температуры.*

Например, давление тела (внутренний параметр) при равновесии зависит от объема сосуда (внешний параметр) и температуры. Зависимость эта дается *уравнением состояния.* Точно так же электрический момент тела при равновесии зависит от электрического поля и объема тела (плотности) — внешних параметров и температуры, так как диэлектрическая проницаемость есть функция плотности и температуры. Степень диссоциации в газе при равновесии определяется занимаемым объемом и температурой.

Обозначая внешние параметры через a_1, a_2, ..., температуру — через T, внутренний параметр — через ξ, а его равновесное значение — через ξ_0, можно записать это положение термодинамики в следующем виде:

$$\xi_0 = \Phi(a_1, a_2, \ldots, T).$$

Энергия системы E при равновесии также зависит только от a_1, a_2, ..., T. Поэтому мы можем исключить температуру и вместо нее ввести энергию системы. Тогда данное положение термодинамики можно формулировать так: *При термодинамическом равновесии все внутренние параметры суть функции только внешних параметров и энергии, т. е.*

$$\xi_0 = f(a_1, a_2, \ldots, E).$$

§ 6. Термодинамическое равновесие с молекулярной точки зрения

Будем рассматривать систему, находящуюся при определенных внешних условиях. Это означает, во-первых, что внешние параметры имеют заданные значения. Предполагая это, мы отвлекаемся тем самым от теплового движения внешних тел, положение которых определяют эти внешние параметры. Во-вторых, предполагается, что либо система заключена в адиабатическую оболочку, либо задана температура тел, с которыми система находится в тепловом контакте.

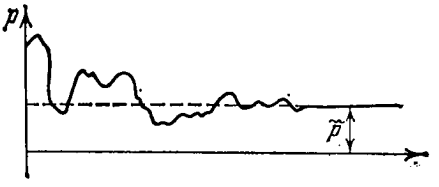


Рис. 4.

Мы должны прежде всего выяснить, что нужно понимать с молекулярной точки зрения под равновесным (соответствующим термодинамическому равновесию) значением того или иного внутреннего параметра системы. Чтобы выяснить это, рассмотрим простейший пример — давление газа на стенки сосуда.

С точки зрения феноменологической дело обстоит так: в первый момент газ может находиться в каком-нибудь состоянии, отличном от состояния термодинамического равновесия; плотности (и температуры) в разных его точках — разные, давление в разных точках тоже может быть различно. Затем газ постепенно приходит в состояние термодинамического равновесия, давление на стенку приобретает некоторое совершенно определенное стационарное *равновесное* значение (рис. 4). Это равновесное значение давления, асимптотическое при $t \to \infty$, может быть, очевидно, так же определено, как среднее значение от давления за чрезвычайно длинный промежуток времени:

$$p_0 = \overline{\tilde{p}} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T p(t)\, dt$$

(здесь, как и всюду в дальнейшем, волнистая черта обозначает «среднее по времени» в только что указанном смысле).

Давление на стенку представляет собой силу, действующую на нее со стороны молекул газа. Сила эта зависит от положений молекул, и, поскольку молекулы движутся, она является быстро изменяющейся функцией времени. Такие быстрые изменения («флуктуации») ускользают при обычных способах измерения давления, например при измерении его манометром. Результаты измерения дают всегда *средние значения* давления за определенный промежуток времени. Если мы хотим получить «равновесное» значение давления, мы должны, в согласии со сказанным

выше, брать среднее значение за бесконечно большой промежуток времени.

Подобные же рассуждения можно провести и в других случаях по отношению к таким величинам, как, например, электрическая и магнитная поляризации, плотность в какой-нибудь части сосуда, концентрация того или иного вещества при химических реакциях и т. д.

Мы можем поэтому сказать, что *равновесное значение любого внутреннего параметра равно среднему значению за бесконечно большой промежуток времени от соответствующей этому параметру функции координат и скоростей. Эти средние значения параметров и характеризуют термодинамическое равновесие.*

§ 7. Основное положение классической статистики. Микроканоническое распределение

Мы видели, что значение любой функции состояния системы при термодинамическом равновесии представляет собой среднее по времени от этой функции состояния. Для функции $F(q, p)$ это среднее равно

$$\overline{F} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(q, p)\, dt. \tag{7.1}$$

Чтобы, пользуясь непосредственно этим определением среднего по времени, вычислить его, нужно, во-первых, знать законы изменения состояния системы во времени и, во-вторых, пользуясь этими законами, найти зависимость всех q и p от времени. Тогда, подставив их значения в (7.1), можно выполнить интегрирование по времени.

Статистическая теория равновесных состояний не идет по этому пути. Целью ее является дать метод нахождения равновесных значений функций состояния, если известна зависимость энергии системы (гамильтоновой функции) от координат и импульсов. Основная идея физической статистики состоит в замене средних по времени *математическими ожиданиями* от интересующей нас функции $F(q, p)$, взятыми с помощью определенных функций распределения вероятности.

Возьмем какое-то распределение вероятности в фазовом пространстве координат и импульсов. Пусть

$$dW = w(q_1, q_2, \ldots, p_n) dq_1 dq_2 \ldots dp_n$$

или (в обозначениях, введенных в § 2)

$$dW = w(X) dX$$

— вероятность того, что система по своему состоянию находится

в промежутке с координатами

$$q_1,\ q_1+dq_1;\quad q_2,\ q_2+dq_2;\ \ldots;\ q_n,\ q_n+dq_n$$

и импульсами

$$p_1,\ p_1+dp_1;\ p_2,\ p_2+dp_2;\ \ldots;\ p_n,\ p_n+dp_n.$$

Таким образом, функция $w(X)=w(q_1, q_2, .., p_n)$ дает плотность этой вероятности в точке $q_1, q_2, \ldots, p_n$. Для наглядности мы можем представить себе, что фазовое пространство заполнено очень большим числом точек, изображающих возможное состояние систем, а dW дает долю всего числа точек, лежащих в элементе dX.

Математическое ожидание или «среднее статистическое» от некоторой функции состояния системы $F(q, p)=F(X)$ равно

$$\overline{F}=\int F(X)\,dW(X), \tag{7.2}$$

где интегрирование распространено по всему фазовому пространству. При этом, конечно,

$$\int dW=1. \tag{7.3}$$

Задачей теории является, таким образом, *найти такой закон распределения, чтобы взятое с его помощью статистическое среднее* $\overline{F}$ *от любой функции* $F(X)$ *давало бы среднее по времени от этой функции* $\widetilde{F}$. Поскольку математические ожидания, взятые с помощью введенного нами распределения, должны совпадать со средними по времени, то сама вероятность состояния должна быть связана с *временем пребывания* системы в этом состоянии.

Основное положение классической статистики состоит в том, что вероятность распределения, удовлетворяющая поставленному требованию для изолированной (находящейся в адиабатической оболочке) системы, дается «микроканоническим распределением».

Микроканоническим распределением называется распределение, для которого плотность вероятности постоянна и отлична от нуля только в бесконечно тонком слое, между двумя поверхностями энергии $H(X)=E$ и $H(X)=E+\Delta E$ (где E — энергия рассматриваемой системы); в остальной части фазового пространства плотность вероятности равна нулю.

Для микроканонического распределения имеем

$$\begin{aligned} &w=C \quad \text{при} \qquad E\leqslant H(X)\leqslant E+\Delta E,\\ &w=0 \quad \text{при} \quad H(X)<E,\quad H(X)>E+\Delta E, \end{aligned} \tag{7.4}$$

причем ΔE нужно устремлять к нулю. Таким образом, в микроканоническом распределении вероятность отлична от нуля, как это и должно быть для энергетически замкнутой системы, только для тех состояний X, для которых энергия $H(X)$ имеет заданное значение E.

Воспользовавшись «символом Дирака» $\delta(\xi)$ *), выражение для вероятности в случае микроканонического распределения можно записать так:

$$dW(X) = w(X)dX = C\delta\{H(X) - E\}dX. \tag{7.5}$$

Это равенство выражает совершенно то же самое, что и (7.4). Значение постоянной C легко определить из «условия нормирования» вероятности

$$\int w(X)\,dX = 1,$$

т. е. из условия

$$C\int \delta\{H(X) - E\}\,dX = 1.$$

Интегрируя по фазовому пространству, сначала по бесконечно тонкому слою между двумя поверхностями энергии $H(X) = \varepsilon$ и $H(X) = \varepsilon + d\varepsilon$, и обозначая объем этого слоя через $\Omega(\varepsilon)d\varepsilon$, получим

$$C\int \delta(\varepsilon - E)\,\Omega(\varepsilon)\,d\varepsilon = 1.$$

Но $\delta(\varepsilon - E)$ отлична от нуля только при $\varepsilon = E$. Поэтому $\Omega(\varepsilon)$ можно вынести из-под знака интеграла, положив $\varepsilon = E$. Кроме того, $\int \delta(\varepsilon - E)\,d\varepsilon = 1$. Таким образом, получим $C\Omega(E) = 1$, т. е. [16]

$$C = \frac{1}{\Omega(E)}. \tag{7.6}$$

Сформулировав основное положение *классической статистики*, мы пока не дали ему никакого обоснования. Но классическая механика справедлива только приближенно, как предельный случай *квантовой*. То же относится и к классической статистике, и она правильна лишь приближенно, в частности при достаточно высоких температурах, как предельный случай *квантовой статистики*. Поэтому, в сущности, естественно было бы сначала обосновать квантовую статистику, а из нее уже как известное приближение получить положения классической статистики. Тем не менее, представляется интересным даже с логической точки зрения разобрать вопрос об обосновании классической статистики, исходя из *классической механики*. Этот вопрос разбирается в следующем параграфе. Мы увидим, что положения классической статистики с неизбежностью должны быть приняты, если мы хотим, с одной стороны, удовлетворить *общим положениям термодинамики* и, с другой стороны, *законам классической механики*.

*) $\delta(\xi) = 0$ при $\xi \neq 0$, $\int \delta(\xi)\,d\xi = 1$. Этот символ удовлетворяет условию $\int f(\xi)\,\delta(\xi - \eta)\,d\xi = f(\eta)$.

§ 8. Об обосновании классической статистики с точки зрения классической механики

Формулируя основные положения классической теории равновесных состояний, мы предполагали только, что состояние системы может быть определено координатами и импульсами и что энергия системы является их определенной функцией. Сейчас мы предположим, что наша изолированная система точно подчиняется классической механике. Тогда законы изменения состояния системы во времени известны, и средние по времени от любой функции состояния принципиально могут быть найдены.

Чтобы выяснить сперва вопрос на простом примере, рассмотрим простейшую систему с одной степенью свободы — гармонический осциллятор. Уравнение движения здесь легко интегрируется, и среднее по времени может быть вычислено элементарно. Найдем его и сравним со средним микроканоническим.

Гамильтонова функция осциллятора равна

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$$

(масса принята равной единице) [12], а интегралы уравнений движения осциллятора имеют вид

$$q = \frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta), \quad p = \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta). \tag{8.1}$$

В силу периодичности движения среднее от любой функции $F(q, p)$ за бесконечно большой промежуток времени может быть заменено средним за период $2\pi/\omega$ и равно

$$\overline{F} = \frac{\omega}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega} F\left(\frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta),\ \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta)\right)dt. \tag{8.2}$$

Оно зависит от энергии E.

Энергия E имеет здесь определенное заданное значение. Мы можем, не меняя величины последнего выражения, взять от него среднее по бесконечно малому интервалу значений E и получим тогда

$$\overline{\overline{F}} = \lim_{\Delta E\to 0}\frac{1}{\Delta E}\int_E^{E+\Delta E}\overline{F}\,dE =$$

$$= \lim_{\Delta E\to 0}\frac{\omega}{2\pi\Delta E}\int_E^{E+\Delta E}\int_0^{2\pi/\omega} F\left\{\frac{\sqrt{2E}}{\omega}\sin\omega(t+\beta),\ \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta)\right\}dE\,dt.$$

Теперь произведем под интегралом замену переменных: от E и t перейдем к q и p. Пользуясь (8.1), вычисляем функциональный

детерминант (определитель Якоби)

$$\frac{\partial(q, p)}{\partial(t, E)} = \begin{vmatrix} \sqrt{2E}\cos\omega(t+\beta) & \frac{1}{\omega\sqrt{2E}}\sin\omega(t+\beta) \\ -\omega\sqrt{2E}\sin\omega(t+\beta) & \frac{1}{\sqrt{2E}}\cos\omega(t+\beta) \end{vmatrix} = 1.$$

Совершив указанную замену, находим

$$\overline{F} = \lim_{\Delta E\to 0}\frac{\omega}{2\pi\Delta E}\int\int F(q, p)\,dq\,dp, \tag{8.3}$$

где интегрирование распространено на бесконечно узкую полоску между теми же кривыми постоянной энергии (эллипсами), что и в (8.2).

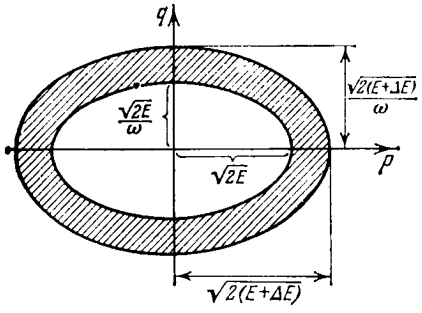


Рис. 5.

Микроканоническое распределение для осциллятора мы получим, если зададим плотность вероятности равной постоянной (отличной от нуля) в полоске между эллипсом $p^2 + \omega^2 q^2 = 2E$ и эллипсом $p^2 + \omega^2 q^2 = 2(E + \Delta E)$ (на рис. 5 она заштрихована) и равной нулю вне этой полоски. Площадь полоски равна

$$\Omega\Delta E = \Delta(\pi ab) = \Delta\left(\frac{2\pi E}{\omega}\right) = \frac{2\pi\,\Delta E}{\omega}.$$

Среднее статистическое от функции $F(q, p)$ равно, следовательно,

$$\overline{F} = \lim_{\Delta E\to 0}\frac{\omega}{2\pi\Delta E}\int\limits_{p^2+\omega^2q^2=2E}^{p^2+\omega^2q^2=2(E+\Delta E)}\int F(q, p)\,dq\,dp. \tag{8.4}$$

Сравнивая (8.3) и (8.4), убеждаемся, что в этом примере среднее по времени совпадает со средним микроканоническим.

Вернемся к общей постановке вопроса. Рассмотрим энергетически изолированную (консервативную) механическую систему. Интегралы дифференциальных уравнений движения (1.4) и (1.5) можно разрешить относительно q_k и p_k и представить в виде

$$\begin{aligned} q_k &= \varphi_k(t+\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n), \\ p_k &= \psi_k(t+\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n). \end{aligned} \tag{8.5}$$

Пользуясь нашими сокращенными обозначениями, можем записать эти уравнения так:

$$X = \Phi(t+\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n). \tag{8.6}$$

Среднее по времени от какой-нибудь функции состояния системы $F(X)$ равно

$$\overline{F} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(X)\, dt =$$

$$= \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T F\{\Phi(t+\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)\}\, dt. \quad (8.7)$$

Это среднее [мы всегда предполагаем, конечно, что предел выражения (8.7) существует], очевидно, будет, вообще говоря, функцией всех $2n-1$ постоянных интегрирования $\beta_2, \beta_3, \ldots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$, кроме β_1, от которой оно не зависит.

Как мы знаем, средние по времени от функций состояния дают «равновесные» (соответствующие термодинамическому равновесию) значения этих функций. Сопоставим же только что сделанный вывод о зависимости средних по времени от постоянных движения со сформулированным в § 5 положением термодинамики. Согласно этому положению равновесные значения функций состояния (внутренние параметры), т. е. их средние по времени, зависят только от одной постоянной — энергии системы. Они зависят, конечно, и от внешних параметров, но эту зависимость мы в данном параграфе рассматривать не будем, считая внешние параметры постоянными. Поэтому, чтобы удовлетворить указанному положению термодинамики, нужно предположить, что рассматриваемые нами молекулярные системы обладают тем специальным свойством, что для них *среднее по времени от любой однозначной функции состояния зависит только от значения интеграла энергии* $\alpha_1 \equiv E$. Для любой $F(X)$ мы должны, следовательно, иметь соотношение

$$\overline{F}(X) = f_F(E). \quad (8.8)$$

Системы, обладающие этими свойствами, будем называть *эргодическими* системами*). Таким образом, чтобы удовлетворить требованиям термодинамики, мы должны допустить *эргодичность* рассматриваемых ею систем. *Для эргодической системы среднее по времени от любой (однозначной) функции состояния равно среднему статистическому для микроканонического распределения.* Приведем доказательство этого положения.

Рассмотрим микроканоническое среднее (соответствующее распределению с энергией, равной E) от некоторой функции состояния системы $F(X)$. Оно равно

$$\overline{F} = \int F(X)\, w_E(X)\, dX, \quad (8.9)$$

*) Ясно, что любая система с одной степенью свободы (если только для нее существуют средние по времени) — система эргодическая.

причем

$$w_E(X) = \frac{\delta\{H(X) - E\}}{\Omega(E)}.$$

Так как величина $\overline{F}$ не зависит от времени, то среднее по времени от нее равно ей самой; поэтому

$$\overline{F} = \overline{\overline{F}} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int F(X)\, w_E(X)\, dt\, dX. \tag{8.10}$$

Будем рассматривать переменные X как переменные, определяющие состояние системы в момент t, и заменим их переменными X_0, определяющими состояние в момент $t = 0$. Эти переменные связаны между собой соотношениями (1.2), которые в наших обозначениях можно записать так:

$$X = \Phi(t,\ X_0);$$

следовательно,

$$F(X) = F[\Phi(t,\ X_0)].$$

Кроме того, очевидно, $H(X) = H(X_0)$, так что

$$w_E(X) = \frac{\delta\{H(X) - E\}}{\Omega(E)} = \frac{\delta\{H(X_0) - E\}}{\Omega(E)} = w_E(X_0),$$

а по теореме Лиувилля $dX = dX_0$. Поэтому после замены переменных имеем

$$\overline{F} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int w_E(X_0)\, F[\Phi(t, X_0)]\, dt\, dX_0.$$

Изменим порядок интегрирования по t и X_0; тогда получим

$$\overline{F} = \int w_E(X_0)\, dX_0 \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T F[\Phi(t, X_0)]\, dt = \int w_E(X_0)\, \overline{F}\, dX_0.$$

Однако, в силу условия эргодичности, среднее по времени $\overline{F}$ зависит только от энергии $H(X_0)$, а именно:

$$\overline{F} = f_F[H(X_0)],$$

с учетом этого

$$\overline{F} = \int w_E(X_0)\, f_F[H(X_0)]\, dX_0.$$

Но $w_E(X_0)$ отлична от нуля только при $H = E$; поэтому $f_F(H)$ можно вынести из-под знака интеграла, положив при этом $H = E$. В результате получим

$$\overline{F} = f_F(E) \int w_E(X_0)\, dX_0 = f_F(E) = \overline{F},$$

и равенство средних доказано.

Могут ли существовать эргодические механические системы в смысле данного выше определения (8.8)? На первый взгляд кажется, что сразу можно показать невозможность этого. Действительно, система заведомо, кроме интеграла энергии, имеет еще другие интегралы; пусть один из них $\Phi_2(X) = \alpha_2$. Среднее по времени от функции $\Phi_2(X)$, очевидно, равно α_2 и зависит вовсе не от постоянной интеграла энергии $E \equiv \alpha_1$, а от α_2. Дело, однако, в том, что для эргодической системы левые части всех интегралов уравнений движения $\Phi_k = \alpha_k$, $\Psi_k = \beta_k$ (где $k = 2, \ldots, n$), кроме интеграла энергии, суть *многозначные* *) функции координат и импульсов и притом такие, что их нельзя преобразовать к функциям однозначным.

Может, однако, показаться, что однозначные интегралы, помимо интеграла энергии, можно сразу указать — это интегралы *количества движения* и *момента количества движения*.

Но системы, рассматриваемые в термодинамике, не имеют ни интегралов количества движения, ни интегралов моментов количества движения. Действительно, например, в случае газа при отражении молекулы от стенки меняется ее количество движения. Вместе с этим меняется количество движения (и момент количества движения) всего газа. В силу сказанного, очевидно, и была необходима сделанная при определении эргодичности оговорка об *однозначности* функции $F(q, p)$. С точки же зрения физической задачи, очевидно, имеет смысл рассматривать только однозначные функции состояния.

Исходя из сделанного замечания о неоднозначности интегралов эргодических систем, можно прийти к выводу о неизбежности микроканонического распределения. Приведем этот вывод. Нашей задачей является найти такое распределение вероятности $w(X)$, что взятые с его помощью средние статистические дают средние по времени. Рассмотрим среднее значение производной по времени от ограниченной функции $F(X)$. Очевидно, среднее по времени от dF/dt равно нулю. Действительно,

$$\overline{\left(\frac{dF}{dt}\right)} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dF}{dt}\, dt = \lim_{T\to\infty} \frac{[F]_0^T}{T} = 0. \tag{8.11}$$

Поэтому должно быть нулем и среднее статистическое $\overline{(dF/dt)}$. Оно равно

$$\overline{\left(\frac{dF}{dt}\right)} = \overline{\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial F}{\partial X_k} \dot{X}_k} = \sum_{k=1}^{2n} \int \frac{\partial F}{\partial X_k} \dot{X}_k w(X)\, dX. \tag{8.12}$$

При этом $\dot{X}_k$ мы должны выразить согласно уравнениям движения

*) Чтобы уяснить себе смысл многозначных интегралов уравнений движения, полезно разобрать интегралы движения системы с гамильтоновой функцией

$$2H = p_1^2 + \omega_1^2 q_1^2 + p_2^2 + \omega_2^2 q_2^2$$

при *иррациональном* отношении ω_1/ω_2. (Это — колебание квазиупругой системы с двумя степенями свободы, дающие в плоскости q_1, q_2 «фигуры Лиссажу».) Здесь один интеграл из трех, не содержащих t,— *многозначный*. Он имеет вид

$$\frac{1}{\omega_1} \operatorname{arctg} \frac{p_1}{\omega_1 q_1} - \frac{1}{\omega_2} \operatorname{arctg} \frac{p_2}{\omega_2 q_2} = \beta_2 = \text{const}$$

и содержит арктангенсы, т. е. многозначные функции p и q.

через X_k, так что

$$\dot{X}_l = \dot{q}_l = \frac{\partial H}{\partial p_l}, \quad \dot{X}_{n+l} = \dot{p}_l = -\frac{\partial H}{\partial q_l}, \quad l = 1, 2, \ldots, n.$$

Преобразуем интеграл в (8.12) путем интегрирования по частям. Учитывая при этом, что w пропадает на границах интегрирования и что $\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_k}{\partial X_k} = 0$, получим

$$\overline{\left(\frac{dF}{dt}\right)} = -\int F \sum_{k=1}^{2n} \dot{X}_k \frac{\partial w}{\partial X_k}\, dX.$$

Приравнивая это выражение нулю и принимая во внимание произвольность функции F, приходим к выводу, что должно обращаться в нуль подынтегральное выражение, т. е.

$$\sum_{k=1}^{2n} \dot{X}_k \frac{\partial w}{\partial X_k} = 0.$$

Это уравнение совпадает с уравнением (4.4) и показывает, что w удовлетворяет условию стационарности распределения. Значит, в силу (4.5) w должно зависеть только от интегралов уравнений движения

$$\Phi_1 = H, \ \Phi_2, \ \ldots, \ \Phi_n, \ \Psi_2, \ \ldots, \ \Psi_n$$

(всех, кроме Ψ_1). При этом, очевидно, w должна быть однозначной функцией координат и импульсов. Но для эргодической системы только интеграл $\Phi_1 \equiv H$ — однозначный, остальные — многозначные, и притом из них нельзя построить однозначной функции, так как если бы это было возможно, то эта функция, в противоречие с предположением, была бы однозначным интегралом. Поэтому w может зависеть только от интеграла энергии. Поскольку же мы рассматриваем систему заданной энергии E, то вероятность состояний с энергией, отличной от E, должна равняться нулю, и, значит, вероятность будет иметь микроканонический вид:

$$w = C\delta\{H(X) - E\}.$$

Заметим еще, что Биркгоф и Нейман нашли необходимые и достаточные условия, которым должны удовлетворять фазовые траектории эргодических систем *). Известны примеры эргодических систем.

При применении статистики нужно иметь в виду, что для наиболее простых систем условие эргодичности заведомо не имеет места. Например, для модели идеального газа с невзаимодействующими частицами в сосуде с гладкими стенками (§ 1) не только общая энергия газа, но и энергия каждой частицы представляет собой однозначный интеграл движения, от которого зависят средние по времени. Так же обстоит дело для квазиупругой системы со многими степенями свободы (потенциальная энергия которой — квадратичная форма). И здесь энергия каждого

[*) Сжатый и критический обзор эргодических теорий можно найти в книге: *Хинчин А. Я.* Математические основания статистической механики.— М.: Гостехиздат, 1943.]

нормального колебания — однозначный интеграл движения, от которого зависят средние по времени.

Тем не менее и к таким системам мы будем применять выводы классической статистики. Оправданием этого служит *предположение*, что если, например, в случае указанной модели газа ввести между частицами силы взаимодействия, то система будет удовлетворять условию эргодичности. *Предполагается, что для этого достаточно взаимодействие настолько малое, что соответствующей ему энергией при всех вычислениях, выполняемых в статистической физике (например, в выражении для микроканонического распределения), можно пренебречь.* Таким образом, при вычислениях взаимодействие можно не учитывать. Также и в случае квазиупругой системы (связанные осцилляторы) необходимо предположить, что введение уже очень малых нелинейных связей делает систему эргодической.

§ 9. О смысле применения понятия вероятности при обосновании статистики на основе классической механики

В предыдущем параграфе мы показали, что для механических систем, удовлетворяющих требованиям эргодичности, равенство средних по времени и средних микроканонических является *теоремой механики.* Понятие вероятности при таком подходе к вопросу имеет только *формальный* смысл и не связывается ни с каким коллективом. Этому понятию нет места в механической теории, где последующие состояния системы с неизбежностью и притом однозначно вытекают из ее начального состояния. Вероятность состояния является при этом просто мерой *относительного времени пребывания* в данном состоянии.

Именно вероятность $W(\mathscr{A})$ того, что система находится в некоторой области $\mathscr{A}$ фазового пространства:

$$W(\mathscr{A}) = \int\limits_{\mathscr{A}} w(X)\, dX,$$

равна относительному времени пребывания системы в области $\mathscr{A}$. Действительно, пусть функция $F(X)$ равна единице для точек X, лежащих в области $\mathscr{A}$, и $F(X)$ равна нулю для точек X вне области $\mathscr{A}$. В силу равенства средних $\bar{F}$ и $\tilde{F}$ имеем

$$\int F(X)\, w(X)\, dX = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int\limits_0^T F(X)\, dt.$$

При таком выборе $F(X)$ левая часть этого равенства обращается в $\int\limits_{\mathscr{A}} w(X)\, dX = W(\mathscr{A})$, где интегрирование распространено на область $\mathscr{A}$.

В правой же части $\lim \frac{1}{T} \int\limits_0^T F dt$ будет, очевидно, равен $\lim \frac{T_{\mathscr{A}}}{T}$, где $T_{\mathscr{A}}$ —

сумма промежутков времени, в течение которых точка, изображающая состояние системы, находилась в области $\mathscr{A}$. Таким образом,

$$W(\mathscr{A}) = \lim_{T\to\infty} \frac{T_{\mathscr{A}}}{T}.$$

В частности, $dW = w dX$ дает относительное время пребывания изображающей точки в элементе dX.

Рассматривать относительные времена пребывания как вероятности в формально математическом смысле оказывается возможным потому, что они удовлетворяют тем же соотношениям, что и вероятности. Действительно, время пребывания $T_{\mathscr{C}}$ в области $\mathscr{C}$, состоящей из областей $\mathscr{A}$ и $\mathscr{B}$, очевидно, равно $T_{\mathscr{A}} + T_{\mathscr{B}}$. Поэтому

$$\lim \frac{T_{\mathscr{C}}}{T} = \lim \frac{T_{\mathscr{A}}}{T} + \lim \frac{T_{\mathscr{B}}}{T},$$

что соответствует теореме сложения вероятностей

$$W(\mathscr{C}) = W(\mathscr{A}) + W(\mathscr{B}).$$

Посмотрим еще, какой смысл имеет понятие условной вероятности при интерпретации ее как относительного времени пребывания. Разобьем фазовое пространство на два: одно определяется частью переменных q и p (область в этом «подпространстве» обозначим $\mathscr{A}'$); другое подпространство определяется остальными переменными (область в нем обозначим $\mathscr{A}''$). Область в полном фазовом пространстве $\mathscr{A}$ дается заданием областей $\mathscr{A}'$ и $\mathscr{A}''$, так что вероятность состояния в области $\mathscr{A}$ можно выразить в виде

$$W(\mathscr{A}) = W(\mathscr{A}', \mathscr{A}'').$$

Условная вероятность того, что переменные первой группы лежат в области $\mathscr{A}'$ при условии, что переменные второй группы лежат в области $\mathscr{A}''$, равна по определению условной вероятности

$$W_{\mathscr{A}''}(\mathscr{A}') = \frac{W(\mathscr{A})}{W(\mathscr{A}'')} = \frac{W(\mathscr{A}', \mathscr{A}'')}{W(\mathscr{A}'')}.$$

Здесь $W(\mathscr{A}'')$ — вероятность того, что переменные второй группы лежат в области $\mathscr{A}''$, а переменные первой группы имеют любое значение. Принимая во внимание, что

$$W(\mathscr{A}', \mathscr{A}'') = \lim \frac{T_{\mathscr{A}'\mathscr{A}''}}{T}, \qquad W(\mathscr{A}'') = \lim \frac{T_{\mathscr{A}''}}{T},$$

получим

$$W_{\mathscr{A}''}(\mathscr{A}') = \lim \frac{T_{\mathscr{A}'\mathscr{A}''}}{T_{\mathscr{A}''}}.$$

Таким образом, условная вероятность дает отношение времени пребывания системы в состоянии, когда переменные первой группы лежат в области $\mathscr{A}'$, а переменные второй группы — в области $\mathscr{A}''$, ко всему времени пребывания в состоянии, когда переменные второй группы лежат в области $\mathscr{A}''$. Например, условная вероятность определенных значений импульсов при фиксированных координатах дает отношение времени пребывания системы в состоянии с этими импульсами при фиксированной ее конфигурации ко всему времени пребывания в данной конфигурации.

§ 10. Система в термостате. Теорема Гиббса о каноническом распределении

В предыдущих параграфах мы рассматривали системы, энергия которых не меняется при любых процессах в ней, если не изменяются внешние параметры. С точки зрения термодинамики такой системе соответствует система *энергетически изолированная*, система, заключенная в жесткую адиабатическую оболочку.

Сейчас от рассмотрения такой энергетически изолированной системы мы перейдем к рассмотрению системы, обменивающейся энергией с окружающими телами. Этому второму подходу соответствует с термодинамической точки зрения система, окруженная очень большим *термостатом* определенной температуры. Ясно, что и то, и другое представление — достаточно большая идеализация. При этом модель «система в термостате» является, пожалуй, даже более удовлетворительной, чем представление о системе, в течение какого угодно промежутка времени абсолютно не обменивающейся энергией с окружающими телами. Кроме того, хотя дальнейшие выводы можно сделать и пользуясь моделью изолированной системы, но применение представления о «системе в термостате» их значительно упрощает. Поэтому сейчас, исходя из микроканонического распределения для изолированной системы, мы постараемся вывести выражение для вероятности состояния «система в термостате».

Поступим следующим образом.

Пусть мы имеем энергетически изолированную систему Σ, которая состоит из двух частей: Σ_1 (n степеней свободы, n координат и n импульсов) и Σ_2 (m степеней свободы, m координат и m импульсов). Состояние системы Σ_1 и будет интересовать нас в дальнейшем, система же Σ_2 должна изображать «термостат», в котором находится Σ_1. Состояние системы Σ_1 будем изображать вектором X ($X_k = q_k$, $X_{n+k} = p_k$, $k = 1, 2, \ldots, n$; q_k и p_k — координаты и импульсы системы Σ_1). Соответствующий элемент фазового объема обозначим через dX. Состояние системы Σ_2 задается вектором Y (компоненты $y_j = Q_k$, $y_{m+j} = P_k$; dY — элемент фазового объема).

Состояние всей системы Σ определится тогда двумя векторами X и Y в двух разных фазовых пространствах. Элемент объема фазового пространства системы Σ будет, очевидно, равен $dq_1 \ldots dp_n dQ_1 \ldots dP_m = dX\,dY$. Вероятность состояния (X, Y) системы дается микроканоническим распределением и равна

$$dW(X, Y) = C\delta(H(X, Y) - E)dX\,dY, \tag{10.1}$$

где $H(X, Y)$ — энергия системы Σ.

Нас интересует вероятность состояния системы Σ_1 при любых возможных состояниях системы Σ_2. По теореме сложения эта

вероятность равна

$$dW(X) = \int\limits_{(Y)} dW(X, Y) = dX\, C \int\limits_{(Y)} \delta\{H(X, Y) - E\}\, dY, \quad (10.2)$$

где интегрирование распространяется по всему фазовому пространству системы Σ_2, т. е. по всем Y_j.

Будем предполагать, что энергия системы Σ складывается аддитивно из энергий ее частей Σ_1 и Σ_2, а именно:

$$H(X, Y) = H_1(X) + H_2(Y). \quad (10.3)$$

Таким образом, мы при вычислении пренебрегаем энергией взаимодействия систем Σ_1 и Σ_2. При этом нужно иметь в виду, что в случае, когда взаимная энергия равна нулю, взаимодействия между системами вообще не будет. Мы же предполагаем, что эта энергия взаимодействия хотя и отлична от нуля (ср. с. 193), но настолько мала, что при вычислениях ею можно пренебречь. При этом, производя вычисления, мы все же учитываем наличие обмена энергией между Σ_1 и Σ_2, поскольку считаем, что постоянна энергия всей системы, а не энергии H_1 и H_2 в отдельности. Это пренебрежение позволяет говорить об энергии $H_1(X)$ системы Σ_1 как об определенной функции состояния этой системы Σ_1, не зависящей от состояния другой системы Σ_2. Заметим, что энергию системы в термодинамике почти всегда считают аддитивно складывающейся из энергий ее частей и, таким образом, рассматривают задачу в этом же приближении.

Пользуясь (10.2) и (10.3), для вероятности $dW(X)$ получим

$$dW(X) = dX\, C \int \delta\{H_1(X) + H_2(Y) - E\}\, dY.$$

Выполним сначала интегрирование по бесконечно тонкому слою между двумя поверхностями энергии $H_2 = \varepsilon$, $H_2 = \varepsilon + d\varepsilon$ в фазовом пространстве системы Σ_2. Обозначая фазовый объем этого слоя через $\Omega_2(\varepsilon)d\varepsilon$, имеем

$$dW(X) = dX\, C \int \delta\{H_1(X) + \varepsilon - E\}\, \Omega_2(\varepsilon)\, d\varepsilon.$$

Отсюда, пользуясь свойством функции $\delta(\xi)$ *), получим

$$dW(X) = C\Omega_2\{E - H_1(X)\}dX. \quad (10.4)$$

Будем в дальнейшем переходить к предельному случаю, когда термостат (система Σ_2) очень велик и в пределе число степеней свободы m неограниченно возрастает. Чтобы избежать математических затруднений, проведем последующий вывод только

*) $\int\limits_{x-a}^{x+b} f(\xi)\, \delta(x - \xi)\, d\xi = f(x).$

в частном предположении, что система Σ_2 — идеальный газ (содержащий N частиц с массой M). Мы исследовали уже форму поверхности энергии идеального газа (§ 1). Обозначим через $\Upsilon_2(\varepsilon)$ величину $2n$-мерного фазового объема внутри поверхности энергии $H_2(Y) = \varepsilon$. Тогда, очевидно, объем слоя равен

$$\Omega_2(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{d\Upsilon_2(\varepsilon)}{d\varepsilon}\, d\varepsilon.$$

Величина $\Upsilon_2(\varepsilon)$ равна

$$\Upsilon_2(\varepsilon) = \int\limits_{H_2<\varepsilon} dY = \int \ldots \int\limits_{H_2<\varepsilon} dx_1 dy_1 \ldots dz_N dP_{1x} \ldots dP_{Nz}.$$

Область интегрирования дается условием

$$H_2(Y) = \frac{1}{2M}\sum_{i=1}^{N}\left(P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2\right) + U(x_1, y_1, \ldots, z_N) < \varepsilon.$$

При всех значениях x_i, y_i, z_i внутри сосуда потенциальная энергия $U = 0$; поэтому для значений x_i, y_i, z_i нужно интегрировать по пространству импульсов внутри поверхности

$$\frac{1}{2M}\sum_{i=1}^{N}\left(P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2\right) = \varepsilon.$$

В результате этого интегрирования получаем объем $3N$-мерного шара радиуса $R = \sqrt{2M\varepsilon}$, равного, как легко понять, $\text{const} \cdot \varepsilon^{3N/2}$ [17]. Интегрируя затем по координатам каждой молекулы, мы должны интегрировать по объему сосуда; это даст объем V. Выполнив интегрирование по координатам всех молекул, получим V^N. Таким образом, имеем

$$\Upsilon_2(\varepsilon) = \text{const} \cdot V^N \varepsilon^{3N/2},$$

или, с учетом только зависимости от ε,

$$\Upsilon_2(\varepsilon) = \text{const} \cdot \varepsilon^{3N/2}.$$

Отсюда

$$\Omega_2(\varepsilon) = \frac{d\Upsilon_2}{d\varepsilon} = \text{const} \cdot \frac{3N}{2}\, \varepsilon^{3N/2-1} = B_\sigma \varepsilon^\sigma,$$

где $\sigma = 3N/2 - 1$ и B_σ не зависит от ε. Введя это выражение в (10.4), имеем

$$dW(X) = CB_\sigma (E - H_1)^\sigma dX. \tag{10.5}$$

Увеличивая теперь безгранично размеры нашего термостата, мы должны перейти к пределу $\sigma \to \infty$. При этом должна, конечно, расти общая энергия системы Σ, $E \to \infty$. Будем, однако, предполагать, что отношение $E/\sigma = \Theta$ остается при таком предельном

переходе постоянным. Выражая в (10.5) E через $\Theta\sigma$, получим

$$dW(X) = CB_\sigma E^\sigma \left(1 - \frac{H_1}{\Theta\sigma}\right)^\sigma dX.$$

Переходя к пределу ($\sigma \to \infty$) и принимая во внимание, что $\lim (1 - x/\sigma)^\sigma = e^{-x}$, получим

$$dW(X) = dX \lim CB_\sigma E^\sigma \left(1 - \frac{H_1}{\Theta\sigma}\right)^\sigma = dX \frac{e^{-H_1/\Theta}}{Z}, \qquad (10.6)$$

где введено обозначение $\lim\limits_{\sigma\to\infty} CB_\sigma E^\sigma = 1/Z$.

Вводя для постоянной нормировки Z обозначение

$$Z = e^{-\Psi/\Theta} = \int e^{-H_1/\Theta} dX \qquad (10.7)$$

и отбрасывая теперь индекс 1 при H (мы не будем больше рассматривать системы Σ_2), получим выражение для вероятности состояния системы Σ_1 [с функцией Гамильтона $H(X)$], а именно:

$$dW(X) = \exp\left\{\frac{\Psi - H(X)}{\Theta}\right\} dX. \qquad (10.8)$$

Это так называемое *каноническое распределение*, причем постоянная Θ называется *модулем* распределения.

Мы показали, что каноническое распределение вероятности состояний имеет малая часть большой системы с микроканоническим распределением. Данная теорема, называемая иногда *теоремой Гиббса*, верна, если энергия всей системы складывается аддитивно из энергии малой части и энергии остальной системы, так что энергией их взаимодействия можно пренебречь. Теорема доказана для того частного случая, когда «большая» система — газ. Однако доказательство может быть проведено и для более общего случая *).

Вероятность состояния для системы в термостате при каноническом распределении, разумеется, должна интерпретироваться, как это вытекает из ее вывода, так же, как и вероятность в случае микроскопического распределения,— как *относительное время пребывания* в этом состоянии.

Интегрируя (10.8) по слою между поверхностями постоянной энергии $H(X) = E$ и $H(X) = E + dE$, получим вероятность того, что энергия системы лежит в интервале между E и $E + dE$:

$$dW(E) = \int\limits_{H(X)=E}^{H(X)=E+dE} \exp\left\{\frac{\Psi - H(X)}{\Theta}\right\} dX = \exp\left\{\frac{\Psi - E}{\Theta}\right\} \Omega(E)\, dE.$$

*) Доказательство для более общего случая дано, например, в книге: *Хинчин А. Я.* Математические основания статистической механики.— М.: Гостехиздат, 1943; см. также добавления Ю. А. Круткова к русскому переводу книги: *Лоренц Г. А.* Статистические теории в термодинамике.— М.: ОНТИ, 1935, с. 127 и далее.

Здесь, как и прежде, $\Omega(E)dE$ есть фазовый объем слоя между $H(X)=E$ и $H(X)=E+dE$. Отсюда видно, что теперь наша система может иметь не одну определенную энергию, а с определенной вероятностью ряд значений энергии, в соответствии с возможностью обмена энергией между системой и окружающим ее «термостатом».

Если число степеней свободы очень велико, то относительные отклонения энергии нашей системы от среднего ее значения, т. е. *флуктуации*, очень малы. Покажем это для частного случая, для системы, энергия которой $H(X)$ складывается аддитивно из энергий отдельных частиц (пренебрегаем энергией их взаимодействия); например, это может быть идеальный газ. Тогда

$$H(X)=\sum_{i=1}^{N} H_i(X_i)$$

и

$$dW(X)=\exp\left\{\frac{\Psi-H_1(X_1)-\ldots-H_N(X_N)}{\Theta}\right\}dX_1\ldots dX_N,$$

где X_1, X_2, ..., X_N обозначают совокупность координат и импульсов каждой из N-частиц. Вероятность $dW(X)$ имеет вид произведения функций, зависящих от состояния только отдельных частиц, т. е.

$$dW(X)=dw(X_1)\ldots dw(X_N),$$

причем состояния отдельных частиц статистически независимы между собой.

Отклонение («флуктуация») энергии системы от среднего будет

$$\Delta H=H-\overline{H}=\sum_{i=1}^{N}\left[H_i(X_i)-\overline{H_i(X_i)}\right]=\sum_{i=1}^{N}\Delta H_i.$$

Средний квадрат флуктуации равен

$$\overline{\Delta H^2}=\sum_{i\neq k}\overline{\Delta H_i\Delta H_k}+\sum_{i=1}^{N}\overline{\Delta H_i^2}. \qquad (10.9)$$

Но, в силу указанной статистической независимости состояний отдельных частиц,

$$\overline{\Delta H_i\Delta H_k}=\overline{\Delta H_i}\,\overline{\Delta H_k}=0,$$

так как

$$\overline{\Delta H_i}=0.$$

Поэтому сумма попарных членов в (10.9) отпадает. Принимая, кроме того, во внимание, что ввиду одинаковости частиц все $\overline{\Delta H_i^2}$ между собой равны, получим

$$\overline{\Delta H^2}=\overline{N\Delta H_i^2}\quad\text{(для любого } i\text{)}.$$

Отклонения лучше всего характеризовать их относительной величиной $\Delta H/H$. Поэтому средний квадрат *относительной флуктуации* энергии выразится так:

$$\frac{\overline{\Delta H^2}}{\overline{H^2}} = \frac{N\overline{\Delta H_i^2}}{\overline{(NH_i)^2}} = \frac{\overline{\Delta H_i^2}}{N\overline{H_i^2}}.$$

Он, очевидно, стремится к нулю с возрастанием числа частиц [18].

§ 11. Термодинамические функции и термодинамические равенства

Покажем теперь, что из общих положений статистической теории вытекают основные уравнения термодинамики *квазистатических* (бесконечно медленных, *обратимых*) процессов. При этом мы покажем, что величина Θ («модуль канонического распределения») равна измеренной в определенных единицах *абсолютной температуре* термостата, а Ψ равна *свободной энергии* нашей системы. Мы получаем возможность, таким образом, вычислять термодинамические функции системы, если известно ее молекулярное строение.

Сформулируем основные положения термодинамики квазистатических (обратимых, бесконечно медленных) процессов.

1. При бесконечно медленных процессах выражение

$$dE + A_1 da_1 + \ldots + A_l da_l$$

(где E — внутренняя энергия системы, а A_1, A_2, ..., A_l — равновесные значения обобщенных сил, соответствующих внешним параметрам a_1, a_2, ..., a_l) имеет интегрирующий множитель при любом числе переменных a_i.

2. В числе интегрирующих множителей этого выражения имеется интегрирующий множитель, зависящий *только от температуры*. Обратная величина этого множителя называется абсолютной температурой T. При этом вообще температурой в произвольной шкале называется любая функция энергии и внешних параметров, обладающая тем свойством, что для тел, находящихся между собой в равновесии, она имеет одинаковое значение и тогда, когда тела находятся в произвольном постоянном поле внешних сил.

3. Энтропия системы S определяется равенством

$$TdS = dE + A_1 da_1 + \ldots + A_l da_l. \tag{11.1}$$

Энтропия — функция состояния тела и может быть выражена, например, как функция E, a_1, a_2, ..., a_l.

4. Свободной энергией называется функция состояния, равная

$$\Psi = E - TS. \tag{11.2}$$

Если Ψ дана как функция T, a_1, a_2, ..., a_l, то она является «характеристической функцией» для этого выбора независимых переменных. Это значит, что из нее путем дифференцирования могут быть получены выражения для E, A_i, S. Действительно, разрешая (11.2) относительно S и подставляя полученное выражение в (11.1), имеем

$$d\Psi = \frac{\Psi - E}{T}\,dT - A_1 da_1 - \ldots - A_l da_l. \tag{11.3}$$

Это соотношение эквивалентно соотношениям

$$T\frac{\partial \Psi}{\partial T} = \Psi - E, \tag{11.4}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial a_k} = -A_k, \quad k = 1, 2, \ldots, l. \tag{11.5}$$

Заметим, что величины A_1, A_2, ..., A_l и E, входящие во все эти соотношения, относятся к *равновесному состоянию*. Поэтому A_k представляют собой *средние значения* и в наших обозначениях должны быть обозначены через $\bar{A}_k$. В случае неизолированной системы точно так же под A_k нужно понимать среднее значение $\bar{A}_k$.

Рассмотрим теперь систему в термостате, вероятность состояния которой дается каноническим распределением. В него входят независимые параметры Θ, a_1, a_2, ..., a_l. (От внешних параметров a_k зависит гамильтонова функция системы.) Будем предполагать, что от внешних параметров зависит только потенциальная энергия:

$$U = U(q, a_1, a_2, \ldots, a_l),$$

кинетическая же энергия не зависит от них. Потенциальная энергия включает в себя, очевидно, не только взаимную потенциальную энергию отдельных частей нашей системы, но и энергию взаимодействия ее с внешними телами, положение которых задается параметрами a_1, a_2, ..., a_l.

В примере, разобранном в § 1, U включает энергию взаимодействия молекул со стенками сосуда. Величина Ψ, входящая в каноническое распределение, определена равенством (10.7), поэтому она тоже является функцией параметров Θ, a_1, a_2, ..., a_l. Средние значения любых функций от q и p, т. е. равновесные значения любых внутренних параметров, тоже будут функциями Θ, a_1, a_2, ..., a_l. При этом Θ может служить мерой температуры в некоторой шкале. Действительно, разделим нашу систему Σ_X на две части: Σ_Y и Σ_Z, так что $dX = dYdZ$. Предположим, что их энергии можно считать аддитивно складывающимися: $H(X) = H_1(Y) + H_2(Z)$. Тогда вероятность состояния системы Σ_Y по

теореме сложения вероятностей равна

$$w_1(Y)\,dY = dY \int \exp\left\{\frac{\Psi - H}{\Theta}\right\} dZ =$$

$$= dY \exp\left\{-\frac{H_1(Y)}{\Theta}\right\} \int \exp\left\{\frac{\Psi - H_2(Z)}{\Theta}\right\} dZ = \exp\left\{\frac{\Psi_1 - H_1(Y)}{\Theta}\right\} dY,$$

где

$$\exp\left\{\frac{\Psi_1}{\Theta}\right\} = \int \exp\left\{\frac{\Psi - H_2(Z)}{\Theta}\right\} dZ.$$

Аналогично для второй части получим

$$w_2(Z)\,dZ = \exp\left\{\frac{\Psi_2 - H_2(Z)}{\Theta}\right\} dZ.$$

Мы получили для каждой из двух частей каноническое распределение с одинаковым модулем Θ. Таким образом, для двух частей системы, способных обмениваться энергией, Θ имеет одинаковое значение, т. е. Θ обладает основным свойством температуры.

Рассмотрим теперь процесс, при котором внешние параметры и состояние термостата, а значит, и Θ изменяются. Будем считать, что изменение их происходит чрезвычайно медленно, так что за время, необходимое для взятия среднего, они изменяются ничтожно, и их можно считать постоянными. (Это будет выполнено, если, например, положить $a_k = a_k^0 + \lambda t$, так что при $\lambda \to 0$ $da_k/dt = \lambda \to 0$, а время T, за которое берутся средние, положить равным $T = T_0/\sqrt{\lambda}$, так что при $\lambda \to 0$ $T \to \infty$, но так, что изменение a_k за это время $\Delta a_k = \lambda T = T_0\sqrt{\lambda} \to 0$.)

Составим для такого процесса выражение

$$\overline{dE} + \sum \overline{A}_k da_k. \tag{11.6}$$

Обобщенная сила, действующая в направлении параметра a_k, равна

$$A_k = -\frac{\partial U}{\partial a_k} = -\frac{\partial H}{\partial a_k}.$$

Средние значения от E и A_k равны

$$\overline{E} = \int H\,dW = \int H(X, a)\, e^{(\Psi - H)/\Theta} dX, \tag{11.7}$$

$$\overline{A}_k = \int A_k\,dW = -\int \frac{\partial H}{\partial a_k} e^{(\Psi - H)/\Theta} dX. \tag{11.8}$$

Преобразуем выражение для A_k. Так как

$$-\frac{\partial H}{\partial a_k} e^{(\Psi - H)/\Theta} = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} e^{-H/\Theta},$$

то

$$\overline{A_k} = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} \int e^{-H/\Theta} dX.$$

Принимая во внимание, что

$$\int e^{-H/\Theta} dX = e^{-\Psi/\Theta}, \tag{11.9}$$

получим

$$\overline{A}_k = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} e^{-\Psi/\Theta} = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k}. \tag{11.10}$$

Преобразуем подобным же образом выражение для E. Для этого используем соотношение

$$He^{(\Psi-H)/\Theta} = \Theta^2 e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} e^{-H/\Theta}$$

и примем во внимание (11.7) и (11.9). Получим

$$\overline{E} = \int He^{(\Psi-H)/\Theta} dX = e^{\Psi/\Theta} \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \int e^{-H/\Theta} dX = \Theta^2 e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} e^{-\Psi/\Theta},$$

или

$$\overline{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}. \tag{11.11}$$

Подставляя (11.10) и (11.11) в (11.6), получим соотношение

$$d\overline{E} + \sum \overline{A}_k da_k = d\Psi - d\left(\Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}\right) - \sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_k} da_k = -\Theta d\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}\right), \tag{11.12}$$

показывающее, что $1/\Theta$ — интегрирующий множитель левой части. Мы видели, что Θ определяет температуру термостата; поскольку же $1/\Theta$, кроме того, является интегрирующим множителем выражения (11.6), мы приходим к выводу, что Θ представляет собой абсолютную температуру, измеренную в некоторых единицах *). Обозначив через T абсолютную температуру в кельвинах, мы имеем

$$\Theta = kT, \tag{11.13}$$

где k — *постоянная Больцмана*. Мы увидим (§ 12), что $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Кроме того, из сравнения (11.1) и (11.12) приходим к выводу, что

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = -\frac{S}{k}. \tag{11.14}$$

*) Предоставляем читателю доказать (приняв во внимание, что $\partial A_k/\partial \Theta \neq 0$), что Θ — единственный интегрирующий множитель, который зависит от температуры и не зависит от a_k [19].

Равенство (11.11) дает теперь

$$\Psi = \bar{E} - TS. \tag{11.15}$$

Значит, Ψ представляет собой свободную энергию нашей системы. Равенства (11.10) совпадают с равенствами (11.5).

Свободная энергия представляет собой *характеристическую термодинамическую функцию*. Поэтому решение многих задач сводится к ее вычислению. Согласно (11.9) свободная энергия равна

$$\Psi = -\Theta \ln \int e^{-H(X)/\Theta} dX. \tag{11.16}$$

Для ее нахождения необходимо вычислить интеграл

$$Z = \int e^{-H(X)/\Theta} dX, \tag{11.17}$$

называемый *интегралом состояний* (или *статистическим интегралом*) [20].

Выполняя в (11.17) сначала интегрирование по слою фазового пространства между поверхностями постоянной энергии E и $E + dE$, можно, очевидно, вводя функцию $\Omega(E)$, записать интеграл состояния в виде однократного интеграла:

$$Z = \int_{E_{\min}}^{\infty} e^{-E/\Theta} \Omega(E)\, dE. \tag{11.18}$$

Заметим, что если энергия системы складывается аддитивно из энергий отдельных одинаковых частиц, то

$$H(X) = \sum_{i=1}^{N} H_1(X_i),$$

где X_k обозначает совокупность координат и импульсов k-й частицы, а H_1 — гамильтониан одной частицы; тогда

$$Z = \int \exp\left\{-\frac{H_1(X_1) + \ldots + H_1(X_N)}{\Theta}\right\} dX_1 \ldots dX_N =$$

$$= \int \exp\left\{-\frac{H_1(X_1)}{\Theta}\right\} dX_1 \ldots \int \exp\left\{-\frac{H_1(X_N)}{\Theta}\right\} dX_N = z^N,$$

где $z = \int \exp\{-H_1(X_1)/\Theta\}\, dX_1$ — интеграл состояний, взятый в фазовом пространстве («μ-пространстве») одной частицы. Свободная энергия равна в этом случае

$$\Psi = -\Theta N \ln z.$$

Свободная энергия определена в термодинамике с точностью до слагаемого вида $C_1\Theta + C_2$, где C_1 и C_2 — постоянные, не зависящие от Θ, a_1, a_2, ..., a_l. Действительно, как легко убедиться, пользуясь (11.4) и (11.5), выражения для энергии и для обобщенных сил не меняются от прибавления к Ψ слагаемых этого вида;

значит, не изменяются от этого и все другие величины, получаемые из Ψ и имеющие непосредственный физический смысл. Эта неполная определенность выражения $\Psi = E - TS$ соответствует наличию произвольных постоянных в энергии E и энтропии S. Нужно иметь в виду, что C_1 и C_2 могут зависеть от *числа частиц* в системе. Этим произволом можно распорядиться так, чтобы свободная энергия обладала свойством *аддитивности*, т. е. чтобы она при заданной плотности тела была пропорциональна числу частиц.

§ 12. Применение классической статистики к идеальному одноатомному газу

Изложенные выше положения мы применим прежде всего к идеальному одноатомному газу. Будем считать, что молекулы газа не взаимодействуют между собой и состояние каждой из N молекул газа характеризуется только ее положением в пространстве и соответствующими импульсами. Система имеет, таким образом, $3N$ степеней свободы. Поверхность энергии этой системы мы уже рассматривали (§ 1).

Для нахождения термодинамических величин нашего газа, как всегда, прежде всего нужно вычислить интеграл состояний Z.

Гамильтонова функция газа равна

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{N}\left(p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2\right) + \sum_{k=1}^{N} U(x_k, y_k, z_k). \qquad (12.1)$$

При этом потенциальная энергия U внутри сосуда равна нулю; у стенок U принимает очень большие положительные значения. Интеграл состояний равен

$$Z = \int \exp\left\{-\frac{H}{\Theta}\right\} dX =$$

$$= \int \exp\left\{-\frac{U(x_1, y_1, z_1)}{\Theta}\right\} dx_1 dy_1 dz_1 \ldots \int \exp\left\{-\frac{U(x_N, y_N, z_N)}{\Theta}\right\} \times$$

$$\times dx_N dy_N dz_N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p_{1x}^2}{2m\Theta}\right\} dp_{1x} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-\frac{p_{Nz}^2}{2m\Theta}\right\} dp_{Nz}.$$

В интегралах по координатам для внутренних точек $U = 0$. У стенок U возрастает, и $e^{-U/\Theta}$ стремится к нулю. Поэтому

$$\int\int\int \exp\left\{-\frac{U(x_k, y_k, z_k)}{\Theta}\right\} dx_k dy_k dz_k = \int\int_V\int dx_k dy_k dz_k = V,$$

где V — объем сосуда.

Каждый из интегралов типа $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-p_{1x}^2/2m\Theta\}\, dp_{1x}$ равен $(2m\Theta)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{-\xi^2\}\, d\xi = (2\pi m\Theta)^{1/2}$. Таким образом, получаем

$$Z = V^N (2\pi m\Theta)^{3N/2}.$$

В согласии со сказанным на с. 204 интеграл состояний Z газа равен N-й степени интеграла состояний $z = V(2\pi m\Theta)^{3/2}$ для одной частицы:

$$\Psi = -\Theta \ln Z = -N\Theta \ln V - \frac{3N\Theta}{2} \ln \Theta - \frac{3N\Theta}{2} \ln 2\pi m. \quad (12.2)$$

Пользуясь (11.10), получаем уравнение состояния

$$\bar{p} = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = \frac{N\Theta}{V}. \quad (12.3)$$

При помощи (11.11) для энергии получим выражение

$$\bar{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = \frac{3N\Theta}{2}. \quad (12.4)$$

Формула (12.3), очевидно, представляет собой уравнение Клапейрона. Если мы имеем моль газа, то N — *постоянная Авогадро*, равная $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$, и, следовательно,

$$N\Theta = RT.$$

Принимая во внимание, что $R = 8{,}31$ Дж/(моль · К), из

$$\Theta = \frac{RT}{N} = kT \quad (12.5)$$

получим $k = R/N = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; это так называемая *постоянная Больцмана*. Мы определили, таким образом, остававшийся пока не определенным множитель в соотношении $\Theta = kT$, где Θ — температура в энергетических единицах. Из (12.4) получаем сейчас же теплоемкость газа:

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3Nk}{2} = \frac{3}{2} R. \quad (12.6)$$

Наши общие теоремы позволяют, кроме установления этих общих термодинамических соотношений для газа, решить также вопрос о распределении скоростей. Действительно, каждую молекулу газа мы можем считать «рассматриваемой системой», остальные — принадлежащими к термостату. Поэтому вероятность какой-нибудь молекуле иметь импульсы и координаты в заданных промежутках

$$(p_x,\ p_x + dp_x;\ p_y,\ p_y + dp_y;\ p_z,\ p_z + dp_z;\ x,\ x + dx;\ y,\ y + dy;\ z,\ z + dz)$$

дается каноническим распределением

$$dW = C \exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right\} dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz,$$

или, заменяя импульсы p_x, p_y, p_z скоростями $\xi = p_x/m$ и т. д.

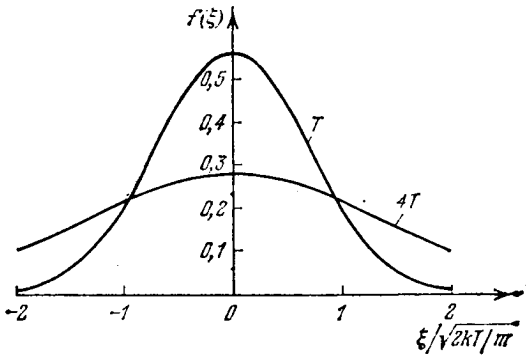


Рис. 6.

и определяя C из условия нормировки, получим

$$dW = \frac{1}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}{2kT}\right\} d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy\, dz. \quad (12.7)$$

Это — *распределение скоростей по закону Максвелла.* График функции $f(\xi) = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\xi^2}{kT}\right\}$ дан на рис 6 для двух значений T, относящихся как 1:4.

Путем интегрирования (12.7) по шаровому слою в пространстве скоростей, т. е. по всем ξ, η, ζ, удовлетворяющим неравенству

$$v < \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} < v + dv,$$

и по всем x, y, z, получаем вероятность $dW(v)$ того, что абсолютная величина скорости лежит между v и $v + dv$:

$$dW(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} v^2\, dv = F(v)\, dv. \quad (12.8)$$

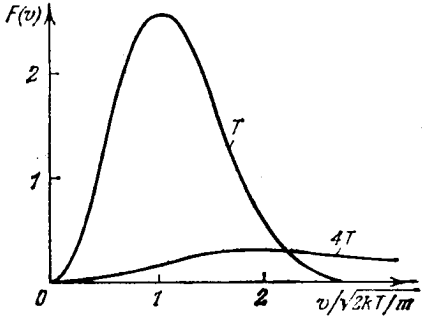


Рис. 7.

График $F(v)$ для тех же значений T дан на рис. 7.

Отметим разницу выражений (12.7) и (12.8). Плотность вероятности в (12.7) рассчитана на *единицу объема* фазового

пространства и имеет максимум при $\xi = \eta = \zeta = 0$. Плотность вероятности в выражении (12.8) отнесена к *интервалу скоростей*, равному единице. Она сначала растет с возрастанием скорости, потому что растут объемы шаровых слоев в пространстве скоростей, достигает максимума при $v = v_m = \sqrt{2kT/m}$ и затем убывает. Значение v_m, соответствующее ее максимуму, называют *вероятнейшей скоростью*.

Пользуясь (12.8), можно также найти значение *средней квадратичной* скорости:

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 dW(v) =$$

$$= \int_0^\infty v^4 \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} dv \left[\int_0^\infty v^2 \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} dv\right]^{-1} = \frac{3kT}{m}. \quad (12.9)$$

Таким образом,

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2} v_m^2.$$

Заметим еще, что средняя квадратичная скорость просто связана со скоростью звука a в газе. Действительно, по формуле Лапласа

$$a = \sqrt{\frac{C_p}{C_v}\frac{p}{\rho}} = \sqrt{\frac{C_p}{C_v}\frac{RT}{M}},$$

где M — молярная масса газа. Так как $R/M = k/m$, то, очевидно,

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3C_v/C_p}\, a.$$

Отношение теплоемкостей C_p/C_v для разных газов колеблется от 1,2 до 1,66. Следовательно, $\sqrt{\overline{v^2}}$ и a — величины одного порядка. Средняя квадратичная скорость $\sqrt{\overline{v^2}}$ примерно в полтора раза больше, чем a. Для одноатомного газа C_p/C_v, как мы увидим в § 17, равно 1,66, так что для него

$$\sqrt{\overline{v^2}} = 3a/\sqrt{5} = 1,34a.$$

§ 13. Распределение Максвелла — Больцмана для систем с аддитивной энергией

В любой системе, энергия которой равна сумме энергий отдельных частиц, для распределения частиц имеет место выражение, аналогичное максвелловскому. Это — *распределение Максвелла — Больцмана*. Чтобы получить его, можно, подобно прож-

нему, считать, что «системой» является одна какая-то частица, остальные же играют роль термостата (число их очень велико). Тогда вероятность состояния этой избранной частицы (например, первой частицы) при любом состоянии остальных дается каноническим распределением

$$dW(X_1) = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{H(X_1)}{\Theta}\right\} dX_1, \tag{13.1}$$

где X_1 обозначает совокупность координат и импульсов одной частицы, dX_1 — произведение их дифференциалов, $H(X_1)$ — энергию этой частицы. Постоянная, как всегда, должна быть определена из условия нормировки, она зависит от Θ.

Выражение (13.1) может быть получено также из канонического распределения для всего газа (совокупности всех частиц), т. е.

$$dW(X_1, X_2, \ldots, X_N) = \\ = \exp\left\{\frac{\Psi - H(X_1) - H(X_2) - \ldots - H(X_N)}{\Theta}\right\} dX_1 dX_2 \ldots dX_N.$$

Для нахождения вероятности состояния первой частицы (при любых состояниях остальных), равной

$$dW(X_1) = \int \ldots \int_{N-1} dW(X_1, X_2, \ldots, X_N),$$

правую часть надо проинтегрировать по переменным X_2, X_3, ..., X_N, определяющим состояния 2-й, 3-й, ..., N-й частиц. Тогда опять получим (13.1).

Теореме о распределении Максвелла — Больцмана можно придать несколько иную формулировку: среднее число частиц, находящихся в данном состоянии, $\overline{dn(X_1)}$ равно $N\,dW(X_1)$*). Пользуясь (13.1), получим

$$\overline{dn} = N \,\text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{H}{\Theta}\right\} dX_1. \tag{13.2}$$

---

*) Докажем это соотношение, хотя оно почти очевидно. Пусть $\chi(X_k) = 1$, если фазовая точка k-й молекулы находится внутри dX_1, и $\chi(X_k) = 0$, если она находится вне dX_1; тогда

$$dn = \sum_{k=1}^{N} \chi(X_k), \quad \overline{dn} = \sum_{k=1}^{N} \overline{\chi(X_k)}.$$

Но

$$\overline{\chi(X_k)} = 1 \cdot dW(X_1) + 0 \cdot [1 - dW(X_1)] = dW(X_1),$$

где $dW(X_1)$ — вероятность молекуле попасть в dX_1; поэтому

$$\overline{dn(X_1)} = \sum_{k=1}^{N} \overline{\chi(X_k)} = \sum_{k=1}^{N} dW(X_1) = N\,dW(X_1).$$

Нужно иметь в виду, что выражения (13.1) и (13.2) имеют разный смысл. Если вспомнить, что вероятность состояния дает нам время пребывания в этом состоянии, то (13.1) дает время пребывания определенной (например, первой) частицы в состоянии dX_1, выражение же (13.2) дает среднее (по времени) число частиц в этом состоянии. Обе эти формулировки совершенно равноправны в рамках *классической* статистики.

Если газ содержит частицы разных сортов (смесь газов) и общие числа частиц разных сортов N_1, N_2, ... заданы (исключим из рассмотрения возможность химических реакций), то выражение (13.1) будет иметь место для частицы любого сорта, выражение же (13.2), очевидно, заменится на

$$\overline{dn_1(X)} = N_1 C_1 \exp\left\{-\frac{H_1(X)}{\Theta}\right\} dX,$$
$$\overline{dn_2(Y)} = N_2 C_2 \exp\left\{-\frac{H_2(Y)}{\Theta}\right\} dY, \ldots,$$

где X, Y, ... обозначают состояния (совокупность координат и импульсов) одной частицы первого, второго и т. д. сортов, $H_1(X)$, $H_2(Y)$, ...— соответствующие энергии одной частицы, $\overline{dn_1(X)}$, $\overline{dn_2(Y)}$, ...— средние числа частиц в этих состояниях.

В качестве примера рассмотрим смесь газов в поле тяжести. Здесь

$$H_1 = \frac{p^2}{2m_1} + m_1 g z,$$

где p — импульс частицы, m_1 — масса частицы первого газа, z — вертикальная декартова координата частицы. Тогда

$$\overline{dn_1(p, z)} = N_1 C_1 \exp\left\{-\frac{p^2}{2m_1\Theta} - \frac{m_1 g z}{\Theta}\right\} dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz.$$

Аналогично для частицы второго газа

$$\overline{dn_2(p, z)} = N_2 C_2 \exp\left\{-\frac{p^2}{2m_2\Theta} - \frac{m_2 g z}{\Theta}\right\} dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz.$$

Проинтегрировав по импульсам, получим «барометрическую формулу» для концентраций $\nu_1 = \frac{\overline{dn_1}}{dx\,dy\,dz}$ компонентов смеси газов:

$$\nu_1 = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{m_1 g z}{kT}\right\} = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{M_1 g z}{RT}\right\},$$

где M_1 — молярная масса первого газа. Из этой формулы вытекает, что газы более тяжелые, с большой молярной массой, бу-

дут главным образом сконцентрированы внизу, легкие же газы распространяются на большую высоту. При этом в согласии с тем, что полученное распределение характеризует термодинамически равновесное состояние, температура T постоянна и, конечно, не зависит от высоты.

Не зависит от высоты также и средняя скорость частиц, связанная с температурой соотношением (12.9). Против этого вывода, а следовательно, и против второго начала термодинамики, в согласии с которым он находится, делались возражения. Возражения эти основаны на следующих «наглядных соображениях». С подъемом на высоту z кинетическая энергия каждой частицы уменьшится согласно уравнению энергии:

$$\frac{mv^2}{2} - \frac{mv_0^2}{2} = -mgz.$$

Отсюда делался вывод, что, следовательно, и средняя кинетическая энергия частиц (а потому и температура) наверху меньше, чем внизу. Этот вывод, ведущий к возможности перпетуум мобиле второго рода, основан на недоразумении. Дело в том, что медленные молекулы, находящиеся внизу, вообще не обладают достаточной кинетической энергией, чтобы подняться наверх. На высоту z будут проникать только те, для которых $mv_0^2/2 \geqslant mgz$. Таким образом, при образовании среднего выпадут более медленные частицы, и средняя кинетическая энергия внизу и наверху, как показывает простое вычисление, окажется одинаковой *).

Заметим еще, что в случаях, когда нельзя пренебречь силами взаимодействия между частицами, вообще говоря, формула Больцмана (13.2) неверна и не имеет смысла. Действительно, в этом случае энергия отдельной частицы не является определенной величиной ввиду наличия энергии взаимодействия частиц.

В некоторых случаях, если можно рассматривать силы, действующие на частицу приближенно, как внешние силы (считая распределение других частиц заданным), можно все же пользоваться формулой Больцмана (13.2) для распределения частиц по скоростям и координатам как приближенной формулой. В противоположность этому, выражение для распределения Максвелла по скоростям остается справедливым во всех случаях, т. е. и для жидкостей, и для твердых тел. Действительно, кинетическая энергия всегда равна сумме кинетических энергий отдельных частиц. Поэтому, если мы будем интересоваться только распределением по скоростям, то предыдущие выводы остаются в силе во всех случаях.

---

*) В наиболее наглядной форме см.: *Ehrenfest P.*— Z. f. Phys., 1923, а также: *Герцфельд К.* Кинетическая теория материи.: Пер. с нем.— М.; Л.: ОНТИ, 1935, гл. I, § 7.

Задачи

1. Найти свободную энергию, уравнение состояния, полную энергию и теплоемкость идеального многоатомного газа. Считать, что взаимодействия между молекулами нет и что каждая молекула имеет ν степеней свободы. Потенциальная энергия взаимодействия атомов в молекуле — произвольная функция координат, определяющих состояние молекулы. Показать, что в этом случае уравнение состояния является уравнением Клапейрона, а энергия зависит только от температуры.

2. Применить метод канонического распределения к газу в цилиндрическом сосуде в поле тяжести. В качестве внешних параметров рассматривать координаты верхней и нижней (плоских) стенок. Найти давления на них и показать, что они связаны между собой барометрической формулой.

§ 14. Давление как внешний параметр

При решении задачи об идеальном газе мы выбрали в качестве внешних параметров координаты стенок сосуда или зависящий от них объем сосуда. Покажем, что эту же задачу можно поставить несколько иначе, если рассматривать газ в сосуде с подвижной стенкой — в цилиндре с поршнем — и в качестве внешнего параметра рассматривать *нагрузку на поршень*. Теперь нашей системой является газ и поршень. Пусть цилиндр с газом сверху закрыт поршнем с сечением, равным единице, на который действует постоянная сила, например груз P.

Состояние системы определяется координатами x_1, y_1, z_1, ..., x_N, y_N, z_N и импульсами p_{1x}, ..., p_{Nz} молекул газа и одной координатой стенки — поршня, которую будем отсчитывать от дна сосуда и обозначим V (так как она при выбранном сечении цилиндра равна объему сосуда), соответствующий ей импульс обозначим p_V. Сила P играет роль внешнего параметра. Чтобы увеличить силу P, нужно совершить работу, равную увеличению потенциальной энергии силы P, например поднять дополнительный груз dP и положить его на поршень. Работа системы равна при этом $-VdP$, так что соответствующая средняя обобщенная «сила» будет $-\bar{V}$. Гамильтонова функция системы имеет вид

$$H' = H + PV + p_V^2/2M, \tag{14.1}$$

где H относится к газу и имеет тот же вид, что и в § 12 [формула (12.1)], PV — потенциальная энергия груза, $p_V^2/2M$ — его кинетическая энергия.

Вычислим интеграл состояний. Он равен

$$Z' = \int dV \int dp_V \int \exp\left\{-\frac{H + PV + p_V^2/2M}{\Theta}\right\} dx_1 \ldots dz_N dp_{1x} \ldots dp_{Nz}.$$

Интегрирование по dx_1, ..., dp_{Nz} выполняется так же, как прежде, и дает в точности значение Z, полученное в § 12:

$$Z = \exp\left\{-\frac{\Psi(V, \Theta)}{\Theta}\right\} = V^N (2\pi m\Theta)^{3N/2}.$$

Поэтому

$$Z' = \int dV \int dp_V \exp\left\{-\frac{PV + p_V^2/2M}{\Theta}\right\} V^N (2\pi m\Theta)^{3N/2} =$$

$$= \sqrt{\frac{M}{m}} (2\pi m\Theta)^{(3N+1)/2} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{PV}{\Theta}\right\} V^N dV =$$

$$= \sqrt{\frac{M}{m}} N!(2\pi m)^{(3N+1)/2} \Theta^{(5N+3)/2} P^{-(N+1)}. \quad (14.2)$$

Свободная энергия в этом случае равна

$$\Psi' = -\Theta \ln Z' = -\Theta\left\{\frac{5N+3}{2} \ln \Theta - (N+1) \ln P + \text{const}\right\}. \quad (14.3)$$

Отсюда находим

$$\overline{V} = \frac{\partial \Psi'}{\partial P} = \frac{(N+1)\Theta}{P}, \quad (14.4)$$

$$\overline{E'} = \overline{H'} = \Psi' - \Theta \frac{\partial \Psi'}{\partial \Theta} = \frac{(5N+3)\Theta}{2}. \quad (14.5)$$

Равенство (14.4) дает уравнение Клапейрона (единицей, очевидно, можно пренебречь по сравнению с N); равенство (14.5) выражает энергию нашей системы газ — поршень, которая теперь совпадает с «тепловой функцией» $\overline{E} + P\overline{V}$, где E — энергия газа. «Свободная энергия» Ψ' системы газ — поршень, как легко убедиться, равна термодинамическому потенциалу газа $\Phi = \Psi + P\overline{V}$, где Ψ — свободная энергия газа.

Приведенный пример показывает, что величина Ψ, получаемая из интеграла состояний, представляет собой, вообще говоря, свободную энергию в *общем смысле*, частными случаями которой являются свободная энергия в функции Θ и V и термодинамический потенциал $\Phi(\Theta, P)$.

§ 15. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы

Доказанные выше общие теоремы, выясняющие термодинамическое значение величин Ψ и Θ в каноническом распределении, сохраняются в соответственно измененном виде и в квантовой статистике. *Теорема о равномерном распределении*, к выводу которой мы сейчас перейдем, имеет место только в *классической статистике.* Она позволяет дать гораздо более простое истолкование понятия температуры — именно как удвоенной средней кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы. Как указано, однако, это толкование температуры в противоположность общему ее определению как модуля канонического распределения годится только в рамках классической

статистики; в квантовой же статистике такое толкование невозможно. Теорема о равномерном распределении позволяет во многих случаях очень просто находить значение энергии системы в ее зависимости от температуры, значительно проще, чем путем общего метода — нахождения интеграла состояний и затем применения соотношений (11.10) и (11.11). Поэтому она чрезвычайно полезна при решении вопросов, касающихся теплоемкости тел.

Будем предполагать, что путем соответствующего выбора координат кинетическая энергия системы представлена в виде

$$K = \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i^2}{2m_i(q)}, \tag{15.1}$$

где m_i зависят от масс частиц, кроме того, они, вообще говоря, также функции координат. В прямоугольной системе координат, очевидно, m_i — просто масса. В сферической же системе, например, для случая одной материальной точки

$$K = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2\sin^2\vartheta} + \frac{p_\vartheta^2}{2mr^2},$$

так что

$$m_r = m, \quad m_\varphi = mr^2\sin^2\vartheta, \quad m_\vartheta = mr^2.$$

Теорема о равномерном распределении состоит в том, что средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, т. е. величина $p_i^2/2m_i$, одинакова для всех степеней свободы и определяется только температурой согласно равенству

$$\overline{\frac{p_i^2}{2m_i(q)}} = \frac{\Theta}{2}. \tag{15.2}$$

Мы докажем несколько более общее положение, а именно, покажем, что

$$\frac{1}{2}\overline{p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{\Theta}{2}. \tag{15.3}$$

Ясно, что если $H = K + U(q)$ и K имеет вид (15.1), то $p_i\,\partial H/\partial p_i = p_i^2/m_i$ и (15.3) обращается в (15.2).

Среднее от $p_1\,\partial H/\partial p_1$ равно

$$\overline{p_1\frac{\partial H}{\partial p_1}} = \int e^{(\Psi-H)/\Theta} p_1\frac{\partial H}{\partial p_1}\,dq_1\ldots dq_n\,dp_1\ldots dp_n =$$

$$= e^{\Psi/\Theta}\int_{2n-1}\ldots\int dq_1\ldots dq_n\,dp_2\ldots dp_n\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-H/\Theta}p_1\frac{\partial H}{\partial p_1}\,dp_1.$$

Интеграл по p_1 можно взять по частям:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-H/\Theta} p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1}\, dp_1 = -\Theta \int_{-\infty}^{+\infty} p_1 \frac{\partial e^{-H/\Theta}}{\partial p_1}\, dp_1 =$$

$$= -\Theta \left[p_1 e^{-H/\Theta}\right]_{-\infty}^{+\infty} + \Theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-H/\Theta} dp_1. \quad (15.4)$$

Величина $e^{-H/\Theta}$ стремится к нулю при $p_1 \to \pm\infty$ гораздо быстрее (как $e^{-p_1^2/2m_1}$), чем p_1 возрастает; следовательно, член в квадратных скобках обращается в нуль. Поэтому

$$\overline{p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1}} = \Theta \int \ldots \int_{2n} dq_1 \ldots dq_n\, dp_1 \ldots dp_n\, e^{(\Psi - H)/\Theta} = \Theta,$$

так как интеграл в силу нормировки вероятности равен единице. Значение $i = 1$ мы взяли произвольно. То же выражение мы получили бы для любого i. Таким образом, (15.3) доказано.

При выводе соотношения (15.3) мы нигде не пользовались тем, что p_i — импульс. Существенно было только, чтобы квадратная скобка в (15.4) равнялась нулю. Поэтому если при возрастании координат H тоже возрастает достаточно быстро, то и для производных по координатам имеется равенство, аналогичное (15.3), а именно [21]:

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = \Theta. \quad (15.5)$$

Это условие выполнено, например, для осциллятора. Для него $H = \frac{1}{2}\left(\frac{p^2}{m} + m\omega^2 q^2\right)$, так что (15.5) дает $\frac{1}{2}\overline{q \frac{\partial H}{\partial q}} = \frac{m\omega^2}{2}\overline{q^2} = \overline{U} = \frac{\Theta}{2}$.

Подобным же образом, если выполнено указанное условие, легко доказать равенства

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_k}} = 0, \quad \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_k}} = 0, \quad (15.6)$$

где $i \neq k$. Действительно, поступая подобно прежнему, находим, например,

$$\overline{q_2 \frac{\partial H}{\partial q_1}} = \int \ldots \int_{2n} q_2 \frac{\partial H}{\partial q_1} e^{(\Psi - H)/\Theta} dq_1 \ldots dq_n\, dp_1 \ldots dp_n =$$

$$= -\Theta e^{\Psi/\Theta} \int \ldots \int_{2n-1} q_2\, dq_2 \ldots dq_n\, dp_1 \ldots dp_n \int \frac{\partial e^{-H/\Theta}}{\partial q_1}\, dq_1 =$$

$$= -\Theta e^{\Psi/\Theta} \int \ldots \int_{2n-1} q_2 dq_2 \ldots dq_n dp_1 \ldots dp_n \left[e^{-H/\Theta}\right]_{-\infty}^{+\infty} = 0,$$

где учтено, что при $q_1 \to \pm\infty \left[e^{-H/\Theta}\right]_{-\infty}^{+\infty} = 0$. [Точно так же справедливы равенства

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial p_k}} = 0, \quad \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial q_k}} = 0 \tag{15.7}$$

и притом при любых i и k, в частности, при $i = k$ [22].]

§ 16. Средние значения произведений координат для системы, совершающей малые колебания

Если потенциальная и кинетическая энергии системы — квадратичные формы с постоянными коэффициентами, то, пользуясь соотношениями (15.5) и (15.6), можно свести нахождение средних значений $\overline{q_i q_k}$ к решению статической задачи, относящейся к той же системе. Пусть потенциальная энергия имеет вид

$$2U = \sum_{jk} b_{jk} q_j q_k \tag{16.1}$$

и представляет собой существенно положительную величину, а, следовательно, значениям $q_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ соответствует устойчивое равновесие. Соотношения (15.5) и (15.6) можно теперь записать так:

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_k}} = \overline{q_i \frac{\partial U}{\partial q_k}} = \Theta \delta_{ik}, \tag{16.2}$$

где

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases}$$

Учитывая (16.2), имеем

$$\sum_{j=1}^{n} b_{jk} \overline{q_i q_j} = \Theta \delta_{ik}. \tag{16.3}$$

Если мы будем считать индекс i заданным, то это — система n уравнений для n величин $\overline{q_i q_j}$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$. Совершенно такую же систему мы получим, если будем решать статическую задачу: в направлении одной обобщенной координаты q_i действует постоянная сила Θ; найти значения всех обобщенных координат. Обозначим координаты при равновесии под действием этой силы через Q_k. Для их нахождения напишем условия равновесия:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial q_k}\right)_{q=Q} = \sum_{j=1}^{n} b_{jk} Q_j = \begin{cases} \Theta, & k = i, \\ 0, & k \neq i, \end{cases}$$

или [23]

$$\sum_{j=1}^{n} b_{jk} Q_j = \Theta \delta_{ik}. \tag{16.4}$$

Уравнения (16.3) и (16.4) имеют единственное решение, так как соответствующие им однородные уравнения имеют единственное решение $Q_s = 0$ для всех s, поскольку эти значения по сделанному нами предпо-

ложению в отсутствие внешних сил соответствуют устойчивому равновесию. Поэтому решения уравнений (16.3) и (16.4) совпадают.

Таким путем получаем следующий результат. Величина $\overline{q_i q_k}$ равна значению координаты q_k при равновесии, если в направлении i-й координаты действует сила Θ. Эта теорема оказывается полезной, в частности, в теории твердого тела.

Рассмотрим в качестве примера струну, закрепленную концами в точках $x = 0$ и $x = l$. В качестве координаты $q = q(x)$ возьмем поперечное смещение центра масс сечения. Если в точке $x = x_2$ действует поперечная сила Θ, то при равновесии струна примет вид ломаной с углом над местом ее приложения (сплошная линия на рис. 8). Уравнение равновесия струны имеет вид

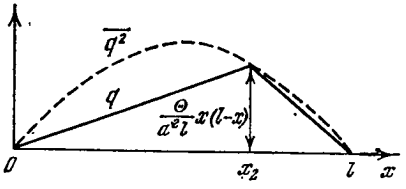


Рис. 8.

$$a^2 \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \Theta\, \delta(x - x_2),$$

где a^2 зависит от упругости и плотности струны и ее сечения. Решение его, как легко убедиться, будет

$$Q_1 = q(x_1) = \begin{cases} \dfrac{\Theta}{a^2 l} x_1 (l - x_2), & x_1 \leqslant x_2, \\ \dfrac{\Theta}{a^2 l} x_2 (l - x_1), & x_1 \geqslant x_2. \end{cases}$$

Поэтому среднее значение произведения смещений при тепловом движении струны выразится так:

$$\overline{q_1 q_2} = \begin{cases} \dfrac{\Theta}{a^2 l} x_1 (l - x_2), & x_1 \leqslant x_2, \\ \dfrac{\Theta}{a^2 l} x_2 (l - x_1), & x_1 \geqslant x_2. \end{cases}$$

Средний квадрат смещения ($x_1 = x_2 = x$) равен

$$\overline{[q(x)]^2} = \frac{\Theta}{a^2 l} x (l - x).$$

Зависимость $\overline{q^2}$ от x показана на рис. 8 штриховой линией.

§ 17. Применение классической статистики к вопросу о теплоемкости газов

В этом параграфе мы разберем вопрос о теплоемкости одноатомных и многоатомных идеальных газов (идеальных, т. е. настолько разреженных, что силами взаимодействия между молекулами можно пренебречь) и результаты теории сравним с данными опыта. Это позволит нам сделать ряд выводов о границах применимости классической статистики.

При решении вопросов о теплоемкости в тех случаях, которые мы будем здесь рассматривать, можно воспользоваться тео-

ремой о равномерном распределении, не прибегая к довольно громоздкому общему методу вычисления фазовых интегралов.

Для одноатомного газа, молекулы которого мы рассматривали как точки, мы уже определили теплоемкость C_v формулой (12.6). Она равна

$$C_v = \frac{3Nk}{2} = \frac{3}{2} R. \tag{17.1}$$

Этот же результат сразу получается из теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Одноатомный газ, состоящий из N молекул, имеет $3N$ степеней свободы (если мы имеем *моль* газа, то N — *постоянная Авогадро*). Мы учитываем только кинетическую энергию. На одну степень свободы приходится средняя энергия $\Theta/2 = kT/2$; для всего газа она равна

$$\bar{E} = \frac{3NkT}{2} = \frac{3}{2} RT.$$

Отсюда сразу заключаем, что теплоемкость моля газа есть $C_v = (3/2)R$, т. е. 3 кал/(моль · К), так как

$$R = 1{,}98 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Пользуясь термодинамическим соотношением $C_p = C_v + R$, получим

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{5}{3} = 1{,}666. \tag{17.2}$$

Как видно из табл. 2.1, это значение действительно находится в согласии с значением, измеренным для одноатомных газов.

Для двух- и многоатомных газов, молекулы которых имеют более сложную структуру, чем у одноатомных, нужно учитывать

Таблица 2.1

	T, К	C_p/C_v		T, К	C_p/C_v
Hg	527	1,666	Ne	292	1,64
He	290	1,660	Ar	288	1,65
	93	1,673		93	1,69

кинетическую энергию вращения молекулы, а также потенциальную энергию взаимодействия атомов в молекуле и кинетическую энергию их относительного движения.

Посмотрим, к каким выводам приводит предположение, что молекула движется как твердое тело. Будем, следовательно, учитывать только вращение молекулы как целого. Тогда каждая молекула будет обладать уже не тремя, а ν степенями свободы. Если учитывать вращение вокруг всех трех осей молекулы, то,

очевидно, $\nu = 6$. Если же учитывать вращение только вокруг двух осей, то $\nu = 5$.

Общее число степеней свободы газа теперь равно $N\nu$, и для средней (кинетической) энергии газа, пользуясь теоремой о равномерном распределении, получим

$$\overline{E} = \frac{\nu N k T}{2}.$$

Отсюда

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{\nu N k}{2} = \frac{\nu}{2} R, \quad C_p = C_v + R = \left(\frac{\nu}{2} + 1\right) R.$$

Отношение теплоемкостей равно

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\nu + 2}{\nu}. \tag{17.3}$$

Оно тем меньше, чем больше число степеней свободы молекулы. Таким образом, у сложных частиц, для которых к тому же еще нужно учитывать внутреннюю энергию, например энергию колебаний атомов, C_p/C_v должно быть меньше, чем для простых. Качественно этот вывод подтверждается на опыте.

Рассмотрим случай двухатомных газов. В табл. 2.2 и 2.3 приведены экспериментальные данные.

Для двухатомных газов отношение C_p/C_v близко к $1{,}40 = 7/5$, что соответствует значению $\nu = 5$. Этим числом степеней свободы (пятью) обладала бы двухатомная молекула, если ее представить

Таблица 2.2

	T, К	C_p/C_v
H_2	280	1,407
N_2	293	1,398
	92	1,419
O_2	293	1,398
	197	1,411
	92	1,404
CH_4	292	1,320
SO_2	—	1,260

Таблица 2.3

H_2	
T, К	C_p, кал/(моль·К)
35	2,98
100	3,10
290	4,90
600	5,08
1000	5,36
2000	6,06

себе как жесткую палочку, как две точки на постоянном расстоянии. Это — модель «гантель» (гимнастическая гиря). Вращение вокруг продольной оси не учитывается, и положение частицы определяется пятью величинами: тремя координатами ее центра масс и двумя углами, определяющими направление продольной оси. Теплоемкость для такой модели должна составить

$$C_v = \frac{\nu}{2} R = \frac{5}{2} R = 5 \text{ кал/(моль·К)}.$$

Действительно, при температуре, близкой к комнатной, как видно из табл. 2.2, на опыте была измерена примерно такая величина. Однако мы видим, что теплоемкость, например, водорода (а также и других двухатомных газов) *зависит от температуры* — она увеличивается при повышении температуры. Этот факт зависимости теплоемкости от температуры совершенно непонятен с точки зрения классической теории [24]. Более того, здесь возникает очень серьезное принципиальное затруднение.

Дело в том, что в классической теории для определения теплоемкости нужно знать число степеней свободы *абсолютно точно*. Каждая степень свободы, независимо от того, какое движение ей соответствует, учитывается при подсчете средней кинетической энергии *совершенно одинаково*. Если мы рассматриваем, например, двухатомную молекулу и представляем ее себе как два атома-точки, связанные между собой силами и способные колебаться одна относительно другой, то наряду с пятью степенями свободы, соответствующими поступательному движению и вращению, необходимо учитывать также и энергию этих колебаний. При этом любая жесткая связь атомов между собой (если только она *не абсолютно* жесткая) обязывает нас учитывать кинетическую энергию этих колебаний совершенно так же, как и кинетическую энергию других степеней свободы; здесь происходит увеличение теплоемкости на $(1/2)R$. Чтобы оправдать допустимость пренебрежения этой степенью свободы, необходимо предположить, что эта связь *абсолютно* жесткая, а это, конечно, недопустимо, так как колебания атомов в молекуле возможны.

Подобная трудность проявляется по существу во всех вопросах. Так, в случае одноатомных частиц, чтобы получить значение теплоемкости $C_v = (3/2)R$, следует считать, что атомы — действительно материальные точки. Допуская, например, что они представляют собой как угодно малые твердые шары, мы сразу получим для теплоемкости значение $3R$ (прибавится еще $(3/2)R$ на кинетическую энергию вращения). Мы не должны, таким образом, учитывать движения электронов в атоме, иначе получается не согласующаяся с опытом теплоемкость.

Таким образом, мы можем сказать, что для правильного подсчета теплоемкости по классической теории нам нужно иметь абсолютно точную модель нашего тела. Это затруднение связано с *классической* теорией; оно было устранено только *квантовой* теорией, которая позволила также объяснить и зависимость теплоемкости от температуры.

§ 18. Теплоемкость твердых тел

Рассмотрим теперь, что дают основные положения классической статистики при их приложении к вопросу о теплоемкости кристаллических твердых тел.

Эмпирически уже давно были найдены определенные закономерности. Это, во-первых, *закон* (или *правило*) *Дюлонга и Пти*, который можно формулировать так: теплоемкость C_v твердых элементов, рассчитанная на моль (при комнатной температуре), для всех элементов имеет примерно одинаковое значение *):

$$C_v = 6 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)},$$

и, во-вторых, *закон Неймана — Реньо*: молярная теплоемкость твердого соединения примерно равна сумме молярных теплоемкостей его составных частей в твердом состоянии. Оба эти положения могут быть получены путем применения законов классической статистики следующим образом.

Одноатомное кристаллическое твердое тело мы будем сейчас рассматривать как систему, в которой частицы (атомы, ионы) совершают малые колебания около своих вполне определенных положений равновесия, в узлах кристаллической решетки. Положение каждой частицы определяем заданием координат ее центра масс, рассматривая, таким образом, частицы как точки. Для не слишком высоких температур мы можем считать, что амплитуды смещений частиц настолько малы, что в потенциальной энергии можно ограничиться квадратичными членами относительно смещений частиц от положения равновесия (члены первого порядка, как известно, в этом случае равны нулю), отбросив члены более высоких степеней. Тогда, как известно из механики, всегда можно вместо первоначальных переменных — слагающих смещений частиц по осям x, y и z ввести новые переменные — «нормальные координаты», представляющие собой линейные однородные функции первоначальных переменных, так что в этих новых переменных гамильтонова функция системы имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2),$$

где ω_i — собственные частоты системы, а N — число атомов тела.

Энергия нашего тела равна, следовательно, сумме энергий простых линейных осцилляторов. Средняя энергия осциллятора $\overline{(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)}/2 = kT$, так как по закону равномерного распределения $\overline{p_i^2}/2 = kT/2$, и, кроме того, для осциллятора средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной. Таким образом,

*) Непосредственно экспериментально определяется теплоемкость C_p (при постоянном давлении); она равна в среднем 6.4 кал/(моль·К). Теплоемкость C_v может быть вычислена из C_p с помощью термодинамической формулы

$$C_p - C_v = -\frac{T\,(\partial V/\partial T)^2}{\partial V/\partial p}.$$

средняя энергия всего тела равна

$$\overline{E} = \overline{H} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\overline{(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)} = 3NkT.$$

Для одного моля кристалла N — постоянная Авогадро, так что $Nk = R$. Поэтому

$$\overline{E} = 3RT,$$

откуда

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = 3R \approx 6 \text{ кал/(моль·К)}.$$

Это и есть закон Дюлонга и Пти.

Закон Неймана — Реньо также содержится в полученном результате. Действительно, все приведенные рассуждения, а следовательно, и выражения для энергии и теплоемкости остаются без изменения, если тело состоит из разных атомов и если можно считать, что каждый из них колеблется около совершенно определенного положения равновесия. Другими словами, это значит, что структуру тела — расположение разных атомов в нем — можно считать совершенно определенной и не изменяющейся с изменением температуры. При этом предположении можно, очевидно, рассуждать так же, как и прежде, причем теперь N обозначает полное число всех атомов. Поэтому в данном случае теплоемкость тела равна сумме теплоемкостей соответствующих атомов, из которых оно состоит.

На первый взгляд кажется, что здесь мы имеем хорошее подтверждение выводов классической статистики. Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что дело обстоит иначе.

Таблица 2.4

Элемент	C_v, кал/(моль·К)	Элемент	C_v, кал/(моль·К)	Элемент	C_v, кал/(моль·К)
C (алмаз)	1,44	Ca	5,60	Au	5,99
B	2,84	Ag	6,11	Pb	5,94
Al	5,51	Pt	6,11	U	6,47

Экспериментальные данные о зависимости теплоемкостей твердых тел от температуры показывают (см. табл. 2.4 и рис. 18) *), что только при достаточно высоких температурах теплоемкость не зависит от температуры и имеет значение 6 кал/(моль·К), в согласии с законом Дюлонга и Пти и выводами классической

*) Таблица молярных теплоемкостей твердых элементов C_v дана для температур в интервале 15—100 °С.

теории. При низких же температурах теплоемкость зависит от температуры; она падает с понижением температуры. Для ряда твердых элементов, например алмаза, кремния и бора, уже при комнатной температуре теплоемкость имеет значение, значительно меньшее 6 кал/(моль · К). Кроме того, в некоторых случаях, при очень высоких температурах, теплоемкость немного увеличивается и достигает иногда значения 7 кал/(моль · К).

Какое объяснение можно пытаться дать этим отклонениям? Прежде всего можно было бы думать, что колебания частиц в твердом теле не настолько малы, чтобы в выражении для потенциальной энергии можно было ограничиться только членами, квадратичными относительно смещений от положений равновесия (или, что то же самое, в выражении для силы, действующей на отклоненную из положения равновесия частицу, ограничиться линейными членами). Действительно, в ряде вопросов это приближение оказывается недостаточным. Например, если пользоваться им, то температурный коэффициент расширения твердого тела получается равным нулю.

Для объяснения теплового расширения нужно в потенциальной энергии учитывать кубичные относительно смещений члены (в силе — квадратичные члены). Для теплоемкости при этом получается несколько отличное от полученного выше выражение, так как при учете кубичных членов в потенциальной энергии (нелинейные колебания) средняя потенциальная энергия уже не равна средней кинетической. Действительно, упомянутые небольшие отклонения от закона Дюлонга и Пти при высоких температурах, когда амплитуды смещений становятся большими, могут быть в некоторых случаях объяснены этим путем. Однако основные резкие отклонения, имеющие место для всех тел при *низких температурах*, этим путем объяснить нельзя. В самом деле, по классической механике как раз при низких температурах амплитуды смещений частиц малы, и высшие члены в разложении потенциальной энергии по степеням смещения здесь не могут играть роли.

Мы можем, таким образом, сделать вывод, что (аналогично тому, что мы видели для газов) для твердых тел классическая теория дает согласующиеся с опытом значения теплоемкостей только для *достаточно высоких* температур. Разрешение этих затруднений дала квантовая теория, применение которой будет рассмотрено ниже.

§ 19. Применение классической статистики к излучению

Кроме вещества, состоящего из молекул, атомов, электронов и других частиц, методы термодинамики применяются также к излучению.

При этом здесь, кроме вопроса о полной плотности энергии излучения, находящегося в термодинамическом равновесии с веществом определенной температуры, можно поставить вопрос о спектральном составе этого излучения. Пользуясь спектральными приборами, можно выделять определенные участки спектра и измерять их энергию. Применяя законы термодинамики к равновесному излучению, находящемуся в вакууме, окруженном телами температуры T, удается установить следующие два закона:

1. Закон Стефана — Больцмана. Полная плотность равновесного излучения e пропорциональна четвертой степени температуры:

$$e = aT^4. \tag{19.1}$$

2. Закон смещения Вина. Плотность излучения e_ω в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$ можно записать в следующем виде:

$$e_\omega = \omega^3 f(\omega/T). \tag{19.2}$$

Вид функции f остается неопределенным. Закон Вина можно выразить еще и в более частном виде, именно как соотношение между частотой ω_m, которой соответствует максимальная спектральная плотность энергии, и температурой:

$$\omega_m/T = \text{const}. \tag{19.3}$$

Действительно, для нахождения максимума e_ω дифференцируем e_ω, приравниваем нулю производную $\partial e_\omega/\partial\omega$; получим

$$3f\left(\frac{\omega_m}{T}\right) + \frac{\omega_m}{T} f'\left(\frac{\omega_m}{T}\right) = 0.$$

Если разрешить это уравнение относительно ω_m/T, то, очевидно, получим (19.3).

Заметим, что при выводе этих соотношений предполагается (в полном согласии с опытом), что равновесие между веществом и излучением возможно, и поэтому плотность e является совершенно определенной конечной величиной. Заметим, что из закона Вина закон Стефана — Больцмана вытекает как следствие. Действительно, в силу (19.2)

$$e = \int_0^\infty e_\omega\, d\omega = \int_0^\infty \omega^3 f(\omega/T)\, d\omega;$$

полагая $\omega/T = x$, получим

$$e = T^4 \int_0^\infty x^3 f(x)\, dx = aT^4.$$

Попытаемся применить к излучению методы классической статистики и определить таким образом плотность e_ω. Нужно, однако, иметь в виду, что излучение в одном отношении существенно отличается от систем, которые мы рассматривали до сих пор. Дело в том, что законы статистической физики были сформулированы нами для систем с *конечным числом* степеней свободы. Состояние такой системы определялось заданием конечного числа параметров — координат и импульсов (или координат и скоростей). Излучение же, другими словами, электромагнитное поле, мы рассматриваем (во всяком случае в классической теории) как *непрерывное* поле. Состояние электромагнитного поля определяется заданием двух непрерывных векторных функций точки — электрического вектора **E** и магнитного вектора **H**.

Таким образом, для задания состояния электромагнитного поля нужно знать не конечное число параметров, а *бесконечное* число их, например, надо задать величины **E** и **H** в каждой точке поля. При таких условиях излучение представляет собой систему с бесконечным числом степеней свободы, и применение статистики к нему требует, в сущности, обобщения ее законов на системы с бесконечным числом степеней свободы. Такое обобщение может быть сделано. Ниже (в § 20) мы разберем этот вопрос более детально. Сейчас же мы уже без детального разбора этого вопроса покажем, к чему приводит применение классической статистики к излучению.

Излучение, заключенное в некотором объеме, представляет собой систему с квадратичной энергией, равной

$$\int \frac{\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2}{8\pi}\, dV.$$

Колебания электромагнитного поля — векторов **E** и **H** — можно рассматривать совершенно так же, как колебания координат и импульсов в квазиупругой системе со многими степенями свободы. Поэтому мы вправе применить к ней теорему о равномерном распределении по степеням свободы. На каждую степень свободы такой системы при температуре T приходится энергия kT. Но общее число степеней свободы излучения бесконечно; поэтому общая энергия излучения, равная величине kT, умноженной на число степеней свободы, принимает бесконечное значение. Этот вывод находится в резком противоречии с экспериментом. Он показывает, в противоположность повседневному опыту, невозможность равновесного излучения.

§ 20. Нормальные колебания непрерывных систем

В этом параграфе мы рассмотрим непрерывные системы с квадратичной потенциальной энергией, уравнения движения которых линейны. Мы разберем, как в этом случае можно ввести

нормальные координаты, которыми удобно пользоваться для решения задач статистической физики, и как можно получить частоты нормальных колебаний. Выводы настоящего параграфа понадобятся нам в дальнейшем, поэтому разберем эти вопросы достаточно подробно.

Разберем сначала простейший пример: стержень, рассматриваемый как непрерывное тело, как это делается в феноменологической теории упругости. Рассмотрим малые продольные колебания в этом стержне.

Состояние стрежня можно определить заданием смещения точек стержня $\xi(t, x)$ как функции положения x на стержне и соответствующей скорости $\dot{\xi}(t, x)$. Уравнение движения стержня имеет вид

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}, \tag{20.1}$$

где $c^2 = e/\rho$, e — модуль упругости, ρ — масса единицы длины стержня. Если стержень зажат на концах и его концы ($x = 0$ и $x = L$) должны находиться в покое, то граничные условия имеют вид

$$\xi(t, 0) = \xi(t, L) = 0. \tag{20.2}$$

Пользуясь известным методом решения краевых задач (разделение переменных), можем представить решение $\xi(t, x)$, удовлетворяющее граничным условиям (20.2), в виде следующего ряда Фурье:

$$\xi(t, x) = \sqrt{\frac{2}{\rho L}} \sum_{s=1}^{\infty} q_s \sin \frac{s\pi x}{L}. \tag{20.3}$$

Коэффициенты q_s этого ряда (вместе с соответствующими производными по времени $\dot{q}_s$) определяют состояние нашего стержня. Они могут, таким образом, рассматриваться как обобщенные координаты нашей системы.

Путем подстановки в (20.1) убеждаемся, что q_s должны удовлетворять уравнениям движения

$$\ddot{q}_s = -\omega_s^2 q_s, \tag{20.4}$$

где

$$\omega_s = \frac{c\pi s}{L}, \quad s = 1, 2, 3, \ldots \tag{20.5}$$

Таким образом, каждая координата q_s совершает простое гармоническое колебание с частотой ω_s. Поэтому эти величины представляют собой нормальные координаты для нашей системы. В соответствии с этим кинетическая и потенциальная энергии стержня

$$K = \frac{1}{2} \int \rho \dot{\xi}^2 \, dx, \quad U = \frac{1}{2} \int e \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2 dx,$$

как легко убедиться (если в эти выражения подставить (20.3)), примут вид

$$K = \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{\infty} \dot{q}_s^2, \quad U = \frac{1}{2}\sum_{s=1}^{\infty} \omega_s^2 q_s^2. \tag{20.6}$$

Число собственных частот ΔZ в интервале $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ равно, очевидно, числу целых чисел s, для которых ω_s попадает в этот интервал частот. Если поэтому для определенного s оказывается $c\pi s/L = \omega$, а для $s + \Delta s$ получается $c\pi(s + \Delta s)/L = \omega + \Delta\omega$, то величина Δs как раз и дает искомое число собственных колебаний, так что

$$\Delta Z = \Delta s = \frac{L}{\pi c}\Delta\omega. \tag{20.7}$$

Число координат q_s не конечное, а они образуют счетную бесконечную совокупность. Описывая систему с помощью этих координат, к ней уже легко можно применять теоремы статистической физики в той же форме, как они были сформулированы для систем с конечным числом степеней свободы. Так, например, мы можем вычислить среднюю энергию, приходящуюся на колебания с частотами в интервале $(\omega, \omega + \Delta\omega)$. Действительно, на каждое нормальное колебание приходится средняя энергия kT ($kT/2$ на кинетическую и $kT/2$ на потенциальную). Поэтому энергия колебаний с частотами в указанном интервале равна

$$E_\omega \Delta\omega = kT\,\Delta Z = \frac{LkT}{\pi c}\Delta\omega.$$

Перейдем теперь к рассмотрению колебаний непрерывной системы в пространстве трех измерений. Сперва мы рассмотрим простейший случай, когда колебания описываются волновым уравнением для скалярной величины.

Пусть имеется скалярная величина ψ, удовлетворяющая волновому уравнению

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0 \tag{20.8}$$

(где c — скорость распространения волн) и на границах рассматриваемого объема граничным условиям

$$\psi = 0. \tag{20.9}$$

Электромагнитные колебания, удовлетворяющие уравнениям Максвелла, а также упругие колебания твердого тела, которые будут нас интересовать в дальнейшем, могут быть разобраны аналогичным путем, только здесь получаются несколько более громоздкие решения.

Уравнение (20.8) может быть получено из принципа Гамильтона

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} dt \int \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 - c^2 (\nabla \psi)^2 \right\} dV = 0,$$

причем пределы t_1 и t_2 постоянны, а вариации координат обращаются в нуль на границах объема V. Величина

$$K = \frac{1}{2} \int \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 dV$$

играет роль кинетической энергии, а величина

$$U = \frac{1}{2} c^2 \int (\nabla \psi)^2 dV$$

— потенциальной. Можно, наоборот, рассматривать U как аналог кинетической, а K — как аналог потенциальной энергии.

Рассмотрим решение нашей краевой задачи для прямоугольного ящика со сторонами L_1, L_2, L_3. Граничные условия (20.9) для $\psi(t, x, y, z)$ могут быть тогда записаны в виде

$$\begin{aligned} &\psi(t, 0, y, z) = \psi(t, L_1, y, z) = 0, \\ &\psi(t, x, 0, z) = \psi(t, x, L_2, z) = 0, \\ &\psi(t, x, y, 0) = \psi(t, x, y, L_3) = 0. \end{aligned} \tag{20.10}$$

Пользуясь для нахождения частного решения методом разделения переменных, полагаем

$$\psi = q(t) \varphi(x, y, z).$$

Чтобы удовлетворить уравнению (20.8) и граничным условиям (20.9), необходимо выполнение уравнения

$$\nabla^2 \varphi + k^2 \varphi = 0 \tag{20.11}$$

(где k^2 — некоторая постоянная) и граничных условий

$$\begin{aligned} &\varphi(0, y, z) = \varphi(L_1, y, z) = 0, \\ &\varphi(x, 0, z) = \varphi(x, L_2, z) = 0, \\ &\varphi(x, y, 0) = \varphi(x, y, L_3) = 0, \end{aligned} \tag{20.12}$$

а также необходимо, чтобы q удовлетворяло дифференциальному уравнению

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0, \quad \text{где} \quad \omega^2 = k^2 c^2.$$

Величина q совершает, таким образом, простые гармонические колебания с частотой ω. Она представляет собой нормальную координату.

Уравнение (20.11) с граничными условиями (20.12) представляет собой краевую задачу. Решение ее будет отличным от

нуля при

$$k^2 = k_{\rho\sigma\tau}^2 = \left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2, \tag{20.13}$$

где ρ, σ и τ — целые положительные числа. При этом соответствующая данному $k_{\rho\sigma\tau}$ функция φ выразится так:

$$\varphi_{\rho\sigma\tau}(x, y, z) = \left(\frac{8}{L_1 L_2 L_3}\right)^{1/2} \sin\frac{\pi\rho x}{L_1} \sin\frac{\pi\sigma y}{L_2} \sin\frac{\pi\tau z}{L_3}. \tag{20.14}$$

Множитель при произведении синусов выбран так, что $\varphi_{\rho\sigma\tau}$ удовлетворяет условию

$$\int \varphi_{\rho\sigma\tau}^2\, dV = 1$$

(интеграл взят по объему параллелепипеда $L_1 L_2 L_3$). Функции $\varphi_{\rho\sigma\tau}$ и $\varphi_{\rho'\sigma'\tau'}$, соответствующие разным значениям k, ортогональны одна к другой, так что

$$\int \varphi_{\rho\sigma\tau}\varphi_{\rho'\sigma'\tau'} dV = 0.$$

Каждое частное решение типа $\psi = q\varphi$ представляет собой возможную стоячую волну; величины

$$k_x = \frac{\pi\rho}{L_1}, \quad k_y = \frac{\pi\sigma}{L_2}, \quad k_z = \frac{\pi z}{L_3}$$

можно рассматривать как компоненты ее волнового вектора.

Общее решение задачи может быть записано в виде суммы всех частных:

$$\psi = \sum_{\rho,\sigma,\tau=1}^{\infty} q_{\rho\sigma\tau}(t)\, \varphi_{\rho\sigma\tau}(x, y, z).$$

Это выражение дает разложение любого колебания на стоячие волны. Легко убедиться, что величины K и U выражаются через $q_{\rho\sigma\tau}$ следующим образом:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma\tau=1}^{\infty} \dot{q}_{\rho\sigma\tau}^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma\tau=1}^{\infty} \omega_{\rho\sigma\tau}^2 q_{\rho\sigma\tau}^2,$$

что и показывает еще раз, что $q_{\rho\sigma\tau}$ являются нормальными координатами. Собственные частоты имеют значения

$$\omega_{\rho\sigma\tau} = c\sqrt{\left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2}. \tag{20.15}$$

Определим теперь число различных собственных колебаний, волновые числа которых

$$k = \sqrt{\left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2}$$

лежат в интервале $(k,\ k+\Delta k)$. Для этого поступим так: волновые числа собственных (нормальных) колебаний изобразим вектором $\mathbf{k}$ с компонентами $k_x,\ k_y,\ k_z$. Взяв $k_x,\ k_y,\ k_z$ за координаты в пространстве, видим, что концы векторов $\mathbf{k}_{\rho\sigma\tau}$, соответствующих собственным колебаниям, изобразятся точками положительного октанта $(\rho,\ \sigma,\ \tau>0)$ с координатами, кратными π/L_1, π/L_2, π/L_3,— другими словами, узлами пространственной решетки с элементарной ячейкой объема

$$\pi^3/L_1L_2L_3=\pi^3/V.$$

Число точек, волновые числа которых k лежат в интервале $(k,\ k+\Delta k)$, будет, очевидно, равно числу точек нашей пространственной решетки, лежащих в шаровом слое между сферами радиусов k и $k+\Delta k$. Предполагая, что длина волны $2\pi/k$, соответствующая k, очень мала по сравнению с размерами L_1, L_2, L_3 нашего ящика, мы получим число таких точек, разделив объем шарового слоя (в одном октанте) $4\pi k^2\Delta k/8$ на объем элементарной ячейки нашей рашетки π^3/V; в результате

$$\Delta Z=\frac{Vk^2\Delta k}{2\pi^2}. \tag{20.16}$$

Так, очевидно, определится число различных стоячих волн с волновым числом между k и $k+\Delta k$. Последнее можно выразить через частоты. Так как в нашем случае $k=\omega/c$, то для числа нормальных колебаний с частотами между ω и $\omega+\Delta\omega$ имеем

$$\Delta Z=\frac{V\omega^2\,\Delta\omega}{2\pi^2c^3}. \tag{20.17}$$

Интересно отметить, что выражение для ΔZ не зависит от отношения сторон ящика, а только от его объема $V=L_1L_2L_3$. (Конечно, с той степенью точности, с которой верен только что сделанный расчет, легко убедиться, что в нем для ΔZ возможна неточность порядка $Sk\,\Delta k$, где S — поверхность рассматриваемого объема.)

Можно показать*), что и для ящика произвольной формы, а не только параллелепипеда, число нормальных колебаний в данном интервале частот (в пределе для колебаний, длина волны которых очень мала по сравнению с его размерами) с указанной степенью точности не зависит от формы ящика, а зависит только от его объема и дается формулой (20.17).

Кроме того, можно доказать, что с тем же приближением выражение (20.17) получается и для других граничных условий,

---

*) См.: *Курант Р., Гильберт Д.* Методы математической физики, 3-е изд.— М.; Л.: Гостехиздат, 1951, т. 1, гл. VI, § 4.

например в случае граничного условия $\partial\psi/\partial n = 0$, а не $\psi = 0$, или в случае граничного условия, требующего, чтобы функция ψ была периодична с периодами L_1 по x, L_2 по y и L_3 по z. Поэтому часто пользуются именно последним граничным условием, так как в этом случае вычисления оказываются более простыми.

Заметим еще, что (20.17) вытекает из (20.16) только в случае (который мы и рассматривали), когда отсутствует дисперсия, а значит, ω пропорциональна k; если это не так, то для ΔZ вместо (20.17) получается более сложное выражение.

Подобным же путем можно решить задачу для излучения. Для этого представим себе, что излучение в вакууме заполняет пространство внутри сосуда — прямоугольного ящика с зеркальными, идеально отражающими стенками. Тогда внутри ящика векторы поля $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ удовлетворяют уравнениям Максвелла

$$c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{E} + \dot{\mathbf{H}} = 0, \quad c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{H} - \dot{\mathbf{E}} = 0, \qquad \mathrm{div}\,\mathbf{H} = 0, \qquad \mathrm{div}\,\mathbf{E} = 0. \tag{20.18}$$

Эти уравнения заменяют теперь уравнение (20.8). На стенках же ящика, которые мы будем считать идеально проводящими, выполнены граничные условия: равенство нулю тангенциальных слагающих $\mathbf{E}$ и нормальных слагающих $\mathbf{H}$:

$$\mathbf{E}_t = 0, \quad \mathbf{H}_n = 0. \tag{20.19}$$

Этими условиями заменяется граничное условие (20.9).

В этом случае, так же как и в только что рассмотренном, векторы поля $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ можно представить в виде наложения плоских волн, волновые числа которых даются выражением (20.13). Электрическая энергия $\frac{1}{8\pi}\int \mathbf{E}^2\,dV$ (аналог кинетической) и магнитная энергия $\frac{1}{8\pi}\int \mathbf{H}^2\,dV$ (аналог потенциальной) выражаются через нормальные координаты также в виде суммы квадратов скоростей и квадратов координат.

Однако в случае излучения колебания поперечны. Каждому возможному значению $\mathbf{k}(k_x, k_y, k_z)$ соответствует не одна, а две стоячие волны с взаимно перпендикулярными направлениями колебаний. Из них путем сложения можно уже получить волну любой поляризации. Поэтому число собственных колебаний ΔZ с частотами в интервале $\Delta\omega$ получается теперь вдвое больше, чем в случае скалярного волнового уравнения, а именно:

$$\Delta Z = \frac{V\omega^2\,\Delta\omega}{\pi^2 c^3} \tag{20.20}$$

[ср. с выражением ΔZ (20.17)].

§ 21. Распределение энергии в спектре равновесного излучения. Формула Рэлея — Джинса

Теперь мы можем применить принципы классической статистики к более детальному разбору вопроса о распределении энергии в спектре равновесного излучения. Представим себе, что наш ящик с излучением находится в состоянии взаимодействия с какими-либо другими телами, которые мы можем рассматривать как «термостат». Эти тела могут находиться внутри ящика, и взаимодействие излучения с ними тогда состоит в излучении и поглощении ими света. В качестве такого тела можно было бы рассматривать и стенки ящика; в этом случае пришлось бы считать, что свойства их, хотя бы очень мало, отличаются от свойств идеального зеркала и что они способны поглощать и излучать свет. Благодаря этим взаимодействиям становится возможным обмен энергией между отдельными собственными колебаниями излучения, и мы можем применить здесь общие положения статистической физики. При этом, в согласии с общими замечаниями о приложении методов ститистической физики (§ 8), мы при всех вычислениях не будем учитывать энергии этих взаимодействий.

По теореме о равномерном распределении на каждое собственное колебание приходится средняя энергия kT. Тогда на участок спектра с частотами между ω и $\omega + d\omega$ придется, очевидно, средняя энергия, равная средней энергии всех собственных колебаний с частотами в этом интервале, т. е. энергия

$$kT\,\Delta Z = kT\,\frac{V\omega^2\,\Delta\omega}{\pi^2 c^3},$$

или на единицу объема плотность энергии *)

$$e_\omega\,d\omega = \frac{kT\omega^2\,d\omega}{\pi^2 c^3}.$$

Это — *закон спектрального распределения равновесного излучения Рэлея — Джинса*, формула, дающая квадратичную зависимость e_ω от ω. Для низких частот и высоких температур она находится в хорошем согласии с опытом. Однако, как следует из вывода, она должна быть справедливой для всех частот, а это уже резко противоречит самому примитивному опыту.

Формула Рэлея — Джинса ведет к тому, что полная плотность энергии излучения

$$e = \int\limits_0^\infty e_\omega\,d\omega = \frac{kT}{\pi^2 c^3}\int\limits_0^\infty \omega^2 d\omega$$

*) Мы видим, что плотность энергии не зависит от формы (отношения сторон) параллелепипеда. В силу замечания в § 20 эта независимость от формы сосуда имеет место всегда.

бесконечна, так как интеграл

$$\int_0^\infty \omega^2 d\omega$$

расходится. Это показывает, что равновесие между веществом и излучением с точки зрения формулы Рэлея — Джинса невозможно, так как вся энергия должна идти на излучение, обладающее бесконечно большим числом степеней свободы. Такой вывод резко противоречит опыту, показывающему, что при равновесии плотность энергии излучения имеет совершенно определенную величину, пропорциональную четвертой степени температуры по закону Стефана — Больцмана («катастрофа Рэлея — Джинса»).

Неудача классической теории равновесного излучения явилась причиной, заставившей Планка впервые ввести квантовые представления.

§ 22. Свободная энергия разреженного газа при учете влияния взаимодействия частиц

В § 12 мы рассматривали «идеальные» газы, т. е. совершенно не учитывали взаимодействия молекул газа между собой. Теперь разберем влияние взаимодействия молекул на свойства газа. Мы будем рассматривать электрически нейтральные молекулы, для каждой из которых общий заряд есть нуль. При этом будем предполагать, что газ достаточно разрежен, так что взаимодействия малы и вносят только небольшие изменения в уравнение состояния идеального газа, которое мы уже рассмотрели.

Сейчас мы выведем общее выражение для свободной энергии *неидеального* (*реального*) газа; в следующем же параграфе разберем более подробно характер сил взаимодействия между молекулами и найдем уравнение состояния реального газа.

Потенциальная энергия газа равна сумме энергий попарного взаимодействия его частиц:

$$U = \sum u_{ik}.$$

При этом суммирование распространяется по *всем парам частиц*. Энергия взаимодействия двух частиц $u_{ik} = u(r_{ik})$ заметно отлична от нуля только тогда, когда расстояние r_{ik} невелико, не превосходит некоторой величины (порядка 10^{-7} см), которую мы будем называть «радиусом действия». Заметим, что зависимость сил взаимодействия от ориентировки частиц мы не учитываем, рассматриваем их, таким образом, как сферические. Здесь в выражение потенциальной энергии не включена энергия взаимодействия частиц со стенками, которую, конечно, учесть тоже нужно. Мы видели выше, что учет ее ведет просто к необходимости считать, что для частиц доступен только объем внутри сосуда.

Предположим сначала, что газ одноатомный. Положение его атомов задается координатами их центров x_i, y_i, z_i. Гамильтонова функция газа есть

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{N}\left(p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2\right) + U.$$

Интеграл состояний равен

$$Z = \int\limits_{3N}\ldots\int dp_{1x}\ldots dp_{Nz}\exp\left\{-\frac{1}{2m\Theta}\sum_k\left(p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2\right)\right\}\times$$
$$\times\int\ldots\int\exp\left\{-\frac{U}{\Theta}\right\}dx_1\ldots dz_N.$$

Интегрирование по импульсам выполняется так же, как в § 12, и дает $(2\pi m\Theta)^{3N/2}$. Поэтому

$$Z = (2\pi m\Theta)^{3N/2}V^N Z' = Z_{\text{ид}}Z', \qquad (22.1)$$

где $Z_{\text{ид}}$ — интеграл состояний для идеального газа, а Z' обозначает интеграл, взятый по координатам и разделенный на V^N.

Принимая во внимание выражение для потенциальной энергии и вводя обозначение $dx_k dy_k dz_k = dV_k$, интеграл Z' можно представить в виде

$$Z' = \frac{1}{V^N}\int\limits_V dV_1\int\limits_V\exp\left\{-\frac{u_{12}}{\Theta}\right\}dV_2\int\limits_V\exp\left\{-\frac{u_{13}+u_{23}}{\Theta}\right\}dV_3\ldots$$
$$\ldots\int\limits_V\exp\left\{-\frac{u_{1N}+\ldots+u_{N-1,N}}{\Theta}\right\}dV_N.$$

Теперь введем упрощающее предположение, годное только для достаточно разреженных газов. Именно, мы при вычислении интеграла Z' будем учитывать только такие состояния, в которых близко друг от друга (на расстоянии, меньшем радиуса взаимодействия, т. е. когда потенциальной энергией взаимодействия нельзя пренебречь) находится *не больше двух частиц*. Мы не будем учитывать, таким образом, возможности образования «роев» из трех или большего числа молекул, заметно взаимодействующих между собой *). При этом допущении интеграл состояний Z' можно вычислить так.

Обозначим величину $e^{-u_{ik}/\Theta} - 1$ через η_{ik}. Тогда очевидно, что η_{ik} отлична от нуля лишь тогда, когда частицы с номерами i и k

*) Теория, не делающая этого допущения и годная для газа любой плотности, развита Майером, Борном и Каном. См. изложение этого вопроса, например, в книге: [*Майер Дж., Гёпперт-Майер М.* Статистическая механика.— Мир, 1980], а также в книге: *Fowler*, Statistical Mechanics, Cambridge, 1936. Вычисления очень сложны. При сделанном же предположении получается выражение для свободной энергии, отличающееся от точного членами порядка $N(N/V)^2$.

близки друг к другу. Положив $e^{-u_{ik}/\theta} = 1 + \eta_{ik}$, запишем интеграл Z' в виде

$$Z' = \frac{1}{V^N} \int dV_1 \int (1 + \eta_{12})\, dV_2 \ldots \int (1 + \eta_{1N}) \ldots (1 + \eta_{N-1,N})\, dV_N.$$

Рассмотрим интеграл по dV_N. Он равен

$$\int (1 + \eta_{1N}) \ldots (1 + \eta_{N-1,N})\, dV_N = \int \left\{1 + \sum_{i=1}^{N-1} \eta_{iN} + \sum_{i \neq k} \eta_{iN}\eta_{kN} + \ldots\right\} dV_N.$$

В силу нашего допущения мы можем отбросить все члены типа $\eta_{iN}\eta_{kN}$, $\eta_{iN}\eta_{kN}\eta_{jN}$, ..., так как они отличны от нуля только тогда, когда молекулы образуют «рои» из двух или большего числа частиц. Например, $\eta_{iN}\eta_{kN}$ отлично от нуля, когда i-я, k-я и N-я частицы близки одна к другой. Поэтому можно положить

$$\int (1 + \eta_{1N}) \ldots (1 + \eta_{N-1,N})\, dV_N = \int \left(1 + \sum_{i=1}^{N} \eta_{iN}\right) dV_i.$$

Величина η_{ik} зависит только от взаимного расстояния частиц, интеграл $\int \eta_{iN} dV_N$ можно распространить по бесконечному объему (так как η_{iN} быстро убывает с увеличением r_{iN}). Поэтому $\int \eta_{iN} dV_N$ не зависит от координат i-й частицы. Вводя обозначение

$$\omega = -\int \eta_{iN} dV_N = \int \left(1 - e^{-u_{iN}/\theta}\right) dV_N, \tag{22.2}$$

имеем

$$\int (1 + \eta_{1N}) \ldots (1 + \eta_{N-1,N})\, dV_N = V - (N-1)\,\omega.$$

Аналогичным путем получим

$$\int (1 + \eta_{1,N-1}) \ldots (1 + \eta_{N-2,N-1})\, dV_{N-1} = V - (N-2)\omega, \ldots,$$

$$\int (1 + \eta_{12})\, dV_2 = V - \omega.$$

Принимая это во внимание, находим

$$Z' = \left(1 - \frac{\omega}{V}\right)\left(1 - \frac{2\omega}{V}\right) \ldots \left(1 - \frac{(N-1)\,\omega}{V}\right)$$

и

$$\ln Z' = \sum_{k=0}^{N-1} \ln\left(1 - \frac{k\omega}{V}\right).$$

При малой плотности величины ω/V, $2\omega/V$, ..., $N\omega/V$ малы; по-

этому логарифмы можно разложить в ряд и ограничиться лишь первыми членами. Тогда получаем

$$\ln Z' = -\frac{\omega}{V}\sum_{k=0}^{N-1} k = -\frac{\omega}{V}\frac{N(N-1)}{2} \approx -\frac{\omega N^2}{2V}. \qquad (22.3)$$

Свободная энергия газа равна

$$\Psi = -\Theta \ln Z = -\Theta \ln Z_{\text{ид}} - \Theta \ln Z' = \Psi_{\text{ид}} + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V}, \qquad (22.4)$$

где $\Psi_{\text{ид}}$ — свободная энергия идеального газа.

Пользуясь для $\Psi_{\text{ид}}$ выражением (12.2) и формулой (22.3), получим

$$\Psi = -\frac{3N\Theta}{2}\ln\Theta - N\Theta \ln V + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V}. \qquad (22.5)$$

Здесь согласно (22.2)

$$\omega = \int \left(1 - e^{-u/\Theta}\right) dV, \qquad (22.5а)$$

причем интеграл распространяется по бесконечному пространству: он зависит от температуры, но не зависит от объема.

При выводе мы предполагали, что газ — одноатомный. Легко убедиться, что, учитывая внутреннее движение молекул, мы получим совершенно аналогичный результат и для многоатомных газов. Именно, по-прежнему мы получим выражение (22.1), в котором теперь $\Psi_{\text{ид}}$ — свободная энергия многоатомного газа без учета взаимодействия частиц.

Из (22.5) получаем уравнение состояния и среднюю энергию газа, а именно:

$$\bar{p} = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = -\frac{\partial \Psi_{\text{ид}}}{\partial V} + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V^2} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V^2}, \qquad (22.6)$$

$$\bar{E} = \Psi - \Theta\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = \bar{E}_{\text{ид}} - \frac{N^2\Theta^2}{2V}\frac{\partial \omega}{\partial \Theta}. \qquad (22.7)$$

§ 23. Силы взаимодействия молекул. Уравнение состояния неидеального газа

Теперь мы должны более подробно остановиться на характере сил взаимодействия между молекулами. Силы, с которыми молекулы (и атомы) действуют одна на другую, могут быть представлены в виде суммы ряда членов, которые зависят от свойств взаимодействия частиц. Их можно классифицировать следующим образом:

1. Силы, действующие на *близких расстояниях*, т. е. силы, падающие до нуля практически уже на расстояниях порядка атомных размеров (10^{-8} см). Это, во-первых, *валентные* («химические») силы. Мы не будем рассматривать здесь валентных сил

и ограничимся, следовательно, рассмотрением газов, частицы которых химически не взаимодействуют между собой. Во-вторых, это силы *отталкивания,* появляющиеся при проникновении электронных оболочек частиц друг в друга. Как показывает теория этих сил (основанная на квантовой механике), они очень велики, когда расстояние взаимодействующих частиц мало, и очень быстро убывают при его увеличении. Когда расстояние превосходит «диаметр» взаимодействующих частиц, они экспоненциально убывают с расстоянием. Благодаря таким свойствам этих сил зависимость их от расстояния можно представить упрощенным образом. Мы будем считать, что молекулы занимают определенный объем и не могут проникать одна в другую. Такое представление соответствует допущению, что потенциальная энергия взаимодействия двух частиц — нуль, если они не проникают друг в друга, и принимает сразу очень большие положительные значения, как только две молекулы соприкасаются между собой. Такое грубое представление дает во многих случаях хорошее приближение, и притом не только для газов, но даже и для кристаллов именно потому, что эти силы при некотором расстоянии между частицами очень резко убывают с расстоянием. Кроме того, мы для упрощения задачи будем считать частицы шарами. Это, действительно, хорошее приближение, например, для атомов инертных газов. На рис. 9 приведены кривая зависимости потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между центрами частиц (жирная штриховая кривая) и кривая той же зависимости при сделанном приближении (тонкая штриховая кривая).

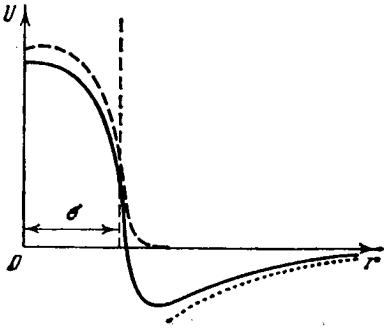


Рис. 9.

2. *Силы притяжения,* имеющие заметную величину еще на расстояниях *в несколько атомных размеров,*— дальнодействующие силы. Эти силы обычно называются *силами Ван-дер-Ваальса.* При расстояниях, значительно больших атомных размеров, потенциальная энергия этих сил обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Так как здесь имеет место притяжение, то потенциальная энергия отрицательна. На рис. 9 характер ее зависимости от расстояния взаимодействующих частиц показан пунктирной кривой; сплошная кривая дает суммарную потенциальную энергию всех рассматриваемых нами сил.

Если взаимодействующие молекулы не имеют постоянного электрического дипольного момента, то ван-дер-ваальсовы силы вызываются взаимодействием дипольных моментов, которые появляются в молекулах благодаря возмущающему действию элек-

трического поля ионов и электронов одной молекулы на другую. Соответствующая энергия взаимодействия пропорциональна квадрату «поляризуемости» молекул. (Поляризуемостью называется коэффициент α в уравнении $M = \alpha E$, где E — напряженность электрического поля, M — индуцированный им электрический момент.) Так как от поляризуемости зависит также диэлектрическая постоянная газа и его показатель преломления (оптическая дисперсия), то эти силы называются «дисперсионными».

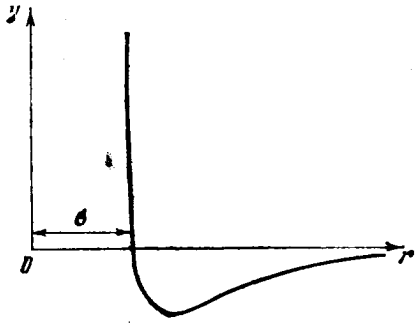


Рис. 10.

Если взаимодействующие молекулы обладают постоянными дипольными моментами, то к только что упомянутым силам прибавляются еще силы взаимодействия этих дипольных моментов, однако эти силы обычно меньше дисперсионных.

Мы будем учитывать силы отталкивания и силы Ван-дер-Ваальса. Тогда зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния будет такой, которая изображена сплошной кривой на рис. 9. То расстояние между центрами частиц σ, при котором энергия отталкивания начинает резко увеличиваться, можно назвать их *диаметром*.

Вычислим теперь величину ω (22.5а), учитывая указанные особенности сил взаимодействия. Потенциальную энергию мы будем считать равной бесконечности при $r < \sigma$, при $r > \sigma$ она конечна (рис. 10). Поэтому

$$\omega = \int \left(1 - e^{-u/\Theta}\right) dV = 4\pi \int_0^\infty \left(1 - e^{-u(r)/\Theta}\right) r^2 dr =$$

$$= \frac{4\pi\sigma^3}{3} + 4\pi \int_\sigma^\infty \left(1 - e^{-u(r)/\Theta}\right) r^2 dr. \quad (23.1)$$

Первый член учитывает объем молекул. Во втором члене (для расстояний, бóльших σ) энергия $u(r)$ не только конечна, но ее можно считать малой по сравнению с $\Theta = kT$. (Если максимум энергии $u(r)$, равный $-u_{\min}$, не мал по сравнению с kT, то возможно образование сравнительно устойчивых молекул из двух частиц газа; эти случаи мы не рассматриваем.) Поэтому показательную функцию для значений $r > \sigma$ можно разложить в ряд по

степеням u/Θ и ограничиться первым членом:

$$4\pi\int_\sigma^\infty \left(1-e^{u(r)/\Theta}\right) r^2dr = \frac{4\pi}{\Theta}\int_\sigma^\infty u(r)\, r^2dr = -\frac{4\pi}{\Theta}\int_\sigma^\infty |u|\, r^2dr,$$

причем мы приняли во внимание, что при $r>\sigma$ величина $u = -|u| < 0$ (притяжение).

Вводя полученное в (23.1), имеем

$$\omega = \frac{4\pi\sigma^3}{3} - \frac{4\pi}{\Theta}\int_\sigma^\infty |u|\, r^2dr. \tag{23.2}$$

Подставляя это значение ω в (22.4), (22.6) и (22.7), получаем

$$\Psi = \Psi_{\text{ид}} + \frac{2\pi\sigma^3N^2\Theta}{3V} - \frac{2\pi N^2}{V}\int_\sigma^\infty |u|\, r^2dr, \tag{23.3}$$

$$\bar{p} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{2\pi\sigma^3N^2\Theta}{3V^2} - \frac{2\pi N^2}{V^2}\int_\sigma^\infty |u|\, r^2dr, \tag{23.4}$$

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{ид}} - \frac{2\pi N^2}{V}\int_\sigma^\infty |u|\, r^2dr. \tag{23.5}$$

Формула (23.4) дает уравнение состояния газа.

Как известно, для газов было предложено большое число эмпирических уравнений состояния. Среди них одним из наиболее удачных является *уравнение Ван-дер-Ваальса*, которое можно написать в виде

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = N\Theta. \tag{23.6}$$

Это уравнение состояния, как известно, не только количественно согласуется с экспериментальными данными для сравнительно разреженных газов, но также *качественно* изображает явление конденсации и переход в жидкое состояние. Если число частиц в единице объема N/V мало, то, оставляя члены порядка не выше $(N/V)^2$, уравнение (23.6) можно представить в виде

$$p = \frac{N\Theta}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{bN^2\Theta}{V^2} - \frac{aN^2}{V^2} + \dots$$

Сравнивая это уравнение с (23.4), находим значения постоянных:

$$a = 2\pi\int_\sigma^\infty |u|\, r^2dr, \quad b = \frac{2\pi\sigma^3}{3}.$$

Таким образом, постоянная Ван-дер-Ваальса b равна учетверенному объему молекулы. Кроме того, очевидно, можно сказать, что

$$-\frac{aN^2}{V}=\frac{2\pi N^2}{V}\int\limits_{\sigma}^{\infty}|u|r^2dr$$

равно среднему по пространству значению взаимной энергии притяжения всех молекул газа. Поэтому понятен смысл формулы (23.5) для энергии газа. Его энергия отличается от энергии идеального газа как раз на эту величину.

Мы разобрали вопрос о реальных газах, пользуясь общим методом — путем вычисления интеграла состояний. Постараемся еще нагляднее представить причину появления дополнительных (по сравнению с идеальными газами) членов в уравнении состояния.

При выводе выражения для давления газа на стенку сосуда используется закон сохранения импульса. С этой точки зрения причину появления поправки на объем молекул можно объяснить так. Средний импульс каждой из ударяющихся молекул определяется температурой и не зависит от объема молекулы. Однако число молекул, ударяющихся о стенку, для молекул конечного объема больше, чем для точечных, так как передача импульса в газе при конечном объеме молекул происходит по свободному от молекул пространству со скоростью теплового движения, а по объему, занятому молекулами,— с бесконечной скоростью (поскольку мы их считаем жесткими — неизменного объема). Учтя это обстоятельство, получим правильную поправку на объем *).

Поправку, связанную с наличием дальнодействующих сил, можно получить, если рассматривать силы притяжения, действующие на частицы газа, прилегающие к стенке, со стороны частиц, лежащих внутри сосуда, как внешние силы. Тогда потенциал этих сил будет внутри газа меньше, у стенки больше, а значит, по формуле Больцмана плотность у стенки будет меньше, чем внутри. Давление на стенку, если не учитывать объемной поправки, равно по формуле Клапейрона $N_s\Theta$, где N_s — среднее число молекул в единице объема у стенки. Если учесть разницу между этим числом N_s и средним числом молекул на единицу объема во всем газе, равным N/V, то можно получить при тех же допущениях, которые были сделаны в нашем выводе, правильное выражение для члена aN^2/V^2 в уравнении состояния.

*) Подробнее см.: *Герцфельд К.* Кинетическая теория материи: Пер. с нем.— М.; Л.: ОНТИ, 1935, гл. 1, § 14.

Глава 3

ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

§ 24. Введение

До сих пор мы рассматривали средние величины, характеризующие систему в состоянии термодинамического равновесия. Однако в любой системе все время происходят отклонения от этого состояния, называемые *флуктуациями*. Они ведут к ряду явлений, обнаруженных и изученных экспериментально. Местные отклонения плотности в газах, жидкостях и твердых телах вызывают рассеяние света в прозрачных телах, так называемое *молекулярное рассеяние света*. Особенно сильное рассеяние получается в жидкостях вблизи *критической точки*. Это так называемая *критическая опалесценция* — явление, долгое время остававшееся непонятным, так как оно, как и вообще флуктуационные явления, по существу противоречит термодинамике при том формальном понимании ее положений, которое им придавали прежде. Объяснение флуктуационных явлений могло быть дано только уже в рамках статистической теории, с точки зрения которой они неизбежно должны иметь место в любой системе.

Ряд других флуктуационных явлений, например случайные отклонения поверхности жидкости от плоскости, также вызывает рассеяние света. В цепи проводников без внешних электродвижущих сил возникают флуктуационные случайные токи. Это явление было также изучено.

При рассмотрении флуктуационных явлений мы будем пользоваться классической статистикой. В большом числе относящихся сюда задач она дает согласующиеся с опытом результаты. Заметим, что во многих случаях это связано с тем, что выводы ее совпадают с выводами квантовой статистики в том приближении, которое здесь оказывается достаточным.

§ 25. Предел чувствительности измерительных приборов, вызываемый флуктуациями

Наличие флуктуаций влечет за собой невозможность повысить чувствительность всех измерительных приборов выше некоторого предела, зависящего от температуры (и конструкции прибора). Этот предел чувствительности вызывается тем, что положение указателя любого прибора, как бы этот указатель ни был построен, изменяется при тепловом движении. Отсчет в приборе делается по среднему (равновесному) положению указателя; ука-

затель же при тепловом движении колеблется около этого среднего положения, что происходит и при отсчете нулевого положения прибора, и при отсчете после нагрузки его. За меру получающейся благодаря этому неточности отсчета можно взять квадратный корень из среднего квадрата отклонения указателя от его среднего положения. Эта неточность отсчета вызывает соответствующую ошибку и в измеряемой величине. Если измеряемая величина меньше такой ошибки, то измерение становится невозможным — это «предел чувствительности» данного прибора.

Рассмотрим данный вопрос для простейшего и типичного случая пружинных весов, в которых «пружиной» служит стеклянный или кварцевый прут. Такие весы иногда применяются для взвешивания малых масс. Пусть q — вертикальная координата указателя (прогиб конца стеклянного прута), отсчитываемая вниз, так что ее среднее значение для ненагруженного прибора равно нулю. Потенциальная энергия, соответствующая этой координате, равна $\alpha q^2/2$, где α — коэффициент, зависящий от упругости и размеров прибора. Средний квадрат q — средний квадрат флуктуации — легко найти из условия

$$\frac{\alpha \overline{q^2}}{2} = \frac{kT}{2},$$

выражающего теорему о равномерном распределении энергии. Отсюда

$$\overline{q^2} = \frac{kT}{\alpha},$$

Если на весы положен груз m, то положение равновесия q_1 найдется из условия

$$-\alpha q_1 + mg = 0, \quad \text{или} \quad q_1 = \frac{mg}{\alpha}.$$

При наличии нагрузки потенциальная энергия выразится так:

$$\frac{\alpha q^2}{2} - mgq = \frac{\alpha (q - q_1)^2}{2} - \frac{\alpha q_1^2}{2}.$$

Поэтому, пользуясь теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы, сейчас же находим, что средний квадрат флуктуации в случае нагрузки равен $\overline{(q - q_1)^2} = \frac{kT}{\alpha}$, т. е. тот же, что и без нее.

Будем считать, что измерение массы m еще возможно, если вызванное ею смещение q_1 больше, чем корень квадратный из среднего квадрата флуктуации, т. е.

$$q_1 > \sqrt{\overline{q^2}}, \quad \text{или} \quad \frac{mg}{\alpha} > \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}.$$

Наименьшая масса, которая может быть измерена, равна

$$m = \frac{\sqrt{kT\alpha}}{g}.$$

Относительную ошибку $\Delta m/m$, допущенную при взвешивании произвольной массы m, нужно считать равной

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\sqrt{\overline{q^2}}}{q_1} = \frac{\sqrt{kT\alpha}}{mg}.$$

§ 26. Влияние флуктуаций на предел чувствительности гальванометра

Выведем прежде всего соотношения, имеющие место для гальванометров любого устройства.

Всякий гальванометр представляет собой систему, способную совершать малые колебания. Обозначим через φ угол отклонения его подвижной системы (стрелки или рамки) от положения равновесия, через K — момент ее инерции, через h — коэффициент трения и через $C\varphi$ — направляющий момент при отклонении φ. Тогда при наличии в цепи гальванометра тока I_a, вызванного внешними электродвижущими силами, уравнение его движения можно записать в виде

$$K\ddot{\varphi} + h\dot{\varphi} + C\varphi = \gamma I_a,$$

где γ — некоторая постоянная.

Затухание прибора будет определяться, во-первых, трением о воздух и в подвесе и, во-вторых, потерями на джоулево тепло в цепи гальванометра. Механизм этого затухания несколько различный в гальванометрах разного устройства. Во всяком случае оно вызвано тормозящим действием, оказываемым на подвижную систему гальванометра магнитным полем токов, индуцируемых в проводниках при движении подвижной системы. Принимая во внимание, что γI равно моменту силы, действующему на подвижную систему при токе I в цепи гальванометра, мы должны поэтому заключить, что коэффициенты h и γ связаны между собой определенными соотношениями.

Чтобы установить эту связь, не предполагая никакой специальной конструкции гальванометра, можно поступить следующим образом. Подвижную систему гальванометра и цепь его тока можно рассматривать как связанную электромеханическую систему, состояние которой определяется координатой φ, скоростью $\dot{\varphi}$ и силой тока в цепи I, играющей также роль обобщенной скорости (соответствующая координата — заряд — не входит в уравнения, т. е. является циклической). Чтобы написать уравнение движения системы, можно воспользоваться методом Лагранжа.

Функцию Лагранжа Λ пишем в виде

$$2\Lambda = K\dot{\varphi}^2 + LI^2 - C\varphi^2 + 2\gamma\varphi I.$$

Первые два члена этого выражения соответствуют кинетической, третий член — потенциальной энергии, последний член учитывает взаимодействие токов в цепи и в подвижной системе. Он должен быть написан именно в таком виде, так как его производная по φ должна равняться моменту силы γI, действующему на подвижную систему благодаря присутствию токов в цепи. Если ввести силу трения $-h_1\dot{\varphi}$, силу электрического сопротивления $-RI$ и внешнюю электродвижущую силу e, то уравнения Лагранжа будут иметь следующий вид:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial\Lambda}{\partial\dot{\varphi}} - \frac{\partial\Lambda}{\partial\varphi} = K\ddot{\varphi} + C\varphi - \gamma I = -h_1\dot{\varphi}, \tag{26.1}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial\Lambda}{\partial I} = L\frac{dI}{dt} + \gamma\dot{\varphi} = -RI + e, \tag{26.2}$$

или

$$L\dot{I} + \gamma\dot{\varphi} + RI = e. \tag{26.3}$$

Отсюда получим

$$I = -\frac{L\dot{I}}{R} - \frac{\gamma}{R}\dot{\varphi} + \frac{e}{R}. \tag{26.4}$$

Мы пренебрежем здесь членом $L\dot{I}$ по сравнению с RI. В случае свободных колебаний гальванометра это пренебрежение допустимо при достаточно медленных процессах, что будет иметь место, если момент инерции K настолько значителен, что собственный период гальванометра велик по сравнению с временно́й постоянной цепи L/R. Тогда, объединяя (26.4) и (26.1), получим

$$K\ddot{\varphi} + \left(\frac{\gamma^2}{R} + h_1\right)\dot{\varphi} + C\varphi = \gamma I_a, \tag{26.5}$$

где $I_a = e/R$ — сила тока в цепи, вызванная внешними электродвижущими силами. Общий коэффициент трения равен, таким образом,

$$h = \frac{\gamma^2}{R} + h_1. \tag{26.6}$$

Проградуировав гальванометр с помощью постоянного тока, его отклонения можно выразить в единицах силы тока. Обозначим их в этих единицах через Y. Из (26.5) видно (нужно положить $\dot{\varphi} = \ddot{\varphi} = 0$), что

$$Y = \frac{C}{\gamma}\varphi. \tag{26.7}$$

Если, как это обычно бывает, гальванометр установлен на пределе

периодичности, то выполнено соотношение

$$h = 2K\omega_0 = \frac{2C}{\omega_0}, \tag{26.8}$$

где $\omega_0 = \sqrt{C/K}$ — собственная частота (циклическая) колебаний в гальванометре (если бы $h = 0$).

[Найдем теперь предел чувствительности гальванометра, определяемый колебаниями его нулевой точки. При этом мы будем предполагать, что внешней электродвижущей силы нет. Тогда средняя сила тока в гальванометре будет равна нулю. Если бы цепь гальванометра была разомкнута, то функция Лагранжа для него была бы равна $\Lambda = \frac{1}{2}K\dot{\varphi}^2 - \frac{1}{2}C\varphi^2$ и гальванометр можно было бы рассматривать как гармонический осциллятор. Согласно закону равномерного распределения средний квадрат флуктуации его отклонения удовлетворяет соотношению

$$C\overline{\varphi^2} = kT. \tag{26.9}$$

Если цепь гальванометра замкнута, то при движении рамки гальванометра в этой цепи возникают индукционные токи, взаимодействующие с внешним магнитным полем. Из-за этого в функции Лагранжа появляется добавочный член $\frac{1}{2}LI^2 + \gamma\varphi I$. Однако, как следует из подстрочного примечания *), выражение (26.9) остается справедливым и в этом случае.]

В единицах силы тока для отклонения получим

$$\overline{Y^2} = \frac{C^2}{\gamma^2}\overline{\varphi^2} = \frac{CkT}{\gamma^2}.$$

---

*) Строго говоря, для вывода соотношения (26.9) нужно поступать так: пользуясь выражением лагранжевой функции Λ, находим импульсы

$$p_\varphi = \frac{\partial\Lambda}{\partial\dot{\varphi}} = K\dot{\varphi}, \quad p_I = \frac{\partial\Lambda}{\partial\dot{I}} = LI + \gamma\varphi$$

и функцию Гамильтона

$$H = \dot{\varphi}\frac{\partial\Lambda}{\partial\dot{\varphi}} + \dot{I}\frac{\partial\Lambda}{\partial\dot{I}} - \Lambda = \frac{p_\varphi^2}{2K} + \frac{(p_I - \gamma\varphi)^2}{2L} + \frac{C\varphi^2}{2}.$$

Примем закон равномерного распределения в виде

$$\overline{p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}} = kT, \quad \overline{q_i\frac{\partial H}{\partial p_i}} = 0 \text{ и } \overline{q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT;$$

тогда

$$\overline{p_\varphi\frac{\partial H}{\partial p_\varphi}} = \overline{p_\varphi\dot{\varphi}} = \overline{K\dot{\varphi}^2} = kT, \quad \overline{p_I\frac{\partial H}{\partial I}} = \overline{p_I\dot{I}} = \overline{LI^2} = \overline{\gamma\varphi\dot{I}} = kT, \tag{а}$$

$$\overline{\varphi\frac{\partial H}{\partial p_I}} = \overline{\varphi\dot{I}} = 0, \quad \overline{\varphi\frac{\partial H}{\partial\varphi}} = -\overline{\varphi\frac{\partial\Lambda}{\partial\varphi}} = C\overline{\varphi^2} - \frac{\overline{\gamma\varphi\dot{I}}}{L} = kT. \tag{б}$$

Из (а) и (б) следует (26.9).

Если гальванометр работает на пределе периодичности, то в силу (26.8)

$$\frac{C}{\gamma^2} = \frac{h\omega_0}{2\gamma^2},$$

и для квадрата предела чувствительности находим

$$\overline{Y^2} = \frac{h\omega_0}{2\gamma^2} kT.$$

Подставляя в согласии с (26.6) $h = h_1 + \gamma^2/R$ и вводя вместо ω_0 собственный период гальванометра $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$ (при отсутствии затухания), получим

$$\overline{Y^2} = \frac{\pi}{R\tau_0} kT \left(1 + \frac{h_1 R}{\gamma^2}\right). \tag{26.10}$$

Если, наконец, затуханием трения h_1 можно пренебречь по сравнению с электромагнитным затуханием, то

$$\overline{Y^2} = \frac{\pi kT}{R\tau_0}. \tag{26.11}$$

Эта формула дает для предела чувствительности гальванометра вполне измеримые и могущие быть замеченными экспериментально величины; например, при $R = 100$ Ом и $\tau_0 = 8$ с получается

$$\sqrt{\overline{Y^2}} \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ А}.$$

Выражение (26.11) для предела чувствительности было проверено экспериментально и оказалось в согласии с результатами опыта. Более того, выяснилось, что уже очень давно замеченные (задолго до возникновения теории) колебания нулевой точки гальванометров объясняются именно флуктуациями, которые определяются формулой (26.11).

§ 27. Флуктуации объема, занятого газом или жидкостью. Предел чувствительности газового термометра

Рассмотрим теперь газовый термометр и найдем его флуктуационный предел чувствительности. Мы будем рассматривать термометр с постоянным давлением, поддерживаемым, например, с помощью столба ртути, запирающего его измерительную трубку. Об измеряемой температуре при таком устройстве термометра судят по изменению объема, занятого газом,— по перемещению нижней границы ртути. Поэтому мы должны найти флуктуацию объема, занятого газом. При этом мы не будем предполагать заранее, что газ идеальный, а будем вести расчет так, что он будет применим и в случае, когда прибор наполнен жидкостью.

Таким образом, мы решим задачу о флуктуациях объема жидкости или газа, находящихся при заданном внешнем давлении. Задача может быть решена, если, так же как в § 14, рассматривать нашу систему как состоящую из N молекул газа и поршня (столба ртути), положение которого определяется заданием объема, занятого газом сосуда. Пользуясь введенными там обозначениями, выражение для вероятности состояния системы можно записать так:

$$\exp\left\{\frac{\Phi - H(p_{1x}, \ldots, p_{Nz}, x_1, \ldots, z_N) - PV - p_V^2/2M}{\Theta}\right\} \times$$

$$\times dV dp_V dx_1 \ldots dz_N dp_{1x} \ldots dp_{Nz}. \quad (27.1)$$

Интересующая нас вероятность определенного значения V получается отсюда путем интегрирования по $x_1, \ldots, z_N, p_{1x}, \ldots, p_{Nz}$ и по p_V. Интеграл $\int e^{-H/\Theta} dx_1 \ldots dp_{Nz}$ — не что иное, как интеграл состояния для газа, равный $e^{-\Psi(V)/\Theta}$. Поэтому искомая вероятность равна

$$w(V)\,dV = \sqrt{2\pi M\Theta}\, e^{(\Phi - \Psi - PV)/\Theta} dV, \quad (27.2)$$

причем Φ нужно определить из условия

$$\int_0^\infty w(V)\,dV = 1. \quad (27.3)$$

Величина $\Psi(V) + PV$ равна свободной энергии $\varphi(V)$ (точнее, термодинамическому потенциалу) нашего газа при внешнем давлении P, когда занимаемый им объем равен V. Итак,

$$w(V)dV = \sqrt{2\pi M\Theta}\, e^{(\Phi - \varphi)/\Theta} dV. \quad (27.4)$$

Свободная энергия φ пропорциональна (при заданной плотности) числу частиц N и имеет минимум при равновесном объеме V_0, который находится из условия

$$\frac{\partial \varphi}{\partial V} = \frac{\partial \Psi}{\partial V} + P = 0. \quad (27.5)$$

Благодаря тому, что N — число очень большое, множитель $e^{-\varphi/\Theta}$ имеет резкий максимум вблизи $V = V_0$. Поэтому величина $w(V)$ заметно отлична от нуля только для малых разностей $V - V_0$, так что φ в показателе можно разложить в ряд и ограничиться членами второго порядка, положив

$$\varphi(V) = \varphi(V_0) + \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial V^2}\right)_0 \frac{(V - V_0)^2}{2} = \varphi(V_0) + \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial V^2}\right)_0 \frac{(V - V_0)^2}{2}. \quad (27.6)$$

Подставляя это выражение в (27.4), получим

$$w(V)\,dV = C\exp\left\{-\frac{1}{2\Theta}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial V^2}\right)_0 (V-V_0)^2\right\}dV, \qquad (27.7)$$

где C — постоянная, которую легко найти из условия (27.3) [благодаря остроте максимума $w(V)$ можно интегрирование в (27.3) распространить от $-\infty$ до $+\infty$]. Таким образом, получаем гауссовское распределение.

Пользуясь этим распределением, для среднего квадрата флуктуации без труда находим

$$\overline{\Delta V^2} = \overline{(V-V_0)^2} = \frac{\Theta}{(\partial^2\Psi/\partial V^2)_0} = \frac{kT}{-\partial p/\partial V}. \qquad (27.8)$$

В случае идеального газа

$$-\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{NkT}{V^2},$$

так что

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{V^2}{N}. \qquad (27.9)$$

При применении газового термометра пересчет изменения его объема на изменение температуры делается с помощью уравнения Клапейрона, т. е. по формуле

$$\delta T = \frac{P\,\delta V}{Nk} = \frac{T}{V}\delta V.$$

Искомый предел чувствительности газового термометра получим, полагая здесь

$$\delta V = \sqrt{\overline{\Delta V^2}}.$$

Он получается равным

$$\delta T = T/\sqrt{N}. \qquad (27.10)$$

Если, например, газовый термометр содержит один моль газа (значит, его объем 22,4 л), то N — постоянная Авогадро, равная $6{,}02\cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$, и, следовательно,

$$\delta T = T/(7{,}7\cdot 10^{11}) = 1{,}2\cdot 10^{-12}T,$$

что исчезающе мало и практически недостижимо [25].

§ 28. Флуктуации плотности и числа частиц в системах с независимыми частицами (газы, растворы)

Рассмотрим идеальный газ, занимающий объем V и содержащий N частиц (молекул). Выделим внутри него некоторый объем v. Найдем средний квадрат отклонения числа частиц n, находящихся в объеме v, от его среднего значения $\bar{n}$ и вероятность того,

что число частиц в этом объеме равно n. Для идеального газа, в согласии с прежними выводами, попадания различных молекул в объем v представляют собой независимые события.

Заметим, что последующие выводы в равной мере могут относиться к молекулам растворенного вещества в растворе или взвешенным коллоидным частицам. Для газа (хотя бы и в поле внешних сил) эти выводы применимы также к флуктуациям числа частиц, скорости которых лежат в определенных пределах, другими словами, к флуктуациям числа частиц, находящихся в определенной области фазового пространства молекулы. В самом деле, как следует, например, из канонического выражения для вероятности состояния газа, попадания разных молекул в эту область представляют собой независимые события (вероятность состояния равна произведению вероятностей для отдельных молекул). В этом случае $\bar{n}$ выражается, конечно, согласно распределению Максвелла.

Вероятность того, что некоторая *определенная* частица находится внутри объема v, равна $p = v/V$. Среднее число частиц в объеме v равно $\bar{n} = Np$. В справедливости этой почти очевидной формулы можно убедиться так: пусть $\delta_k = 1$, если k-я молекула находится в v, и $\delta_k = 0$, если она там не находится. Тогда, очевидно,

$$n = \sum_{k=1}^{N} \delta_k, \quad \bar{n} = \sum_{k=1}^{N} \bar{\delta}_k.$$

Но

$$\bar{\delta}_k = 1 \cdot p + 0 \cdot (1 - p) = p;$$

поэтому

$$\bar{n} = \sum_{k=1}^{N} p = Np.$$

Среднее квадратичное отклонение $\overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2$ можно найти тем же методом. Найдем сначала $\overline{n^2}$. Мы имеем

$$\overline{n^2} = \overline{\left(\sum_{k=1}^{N} \delta_k \right)^2} = \sum_{k=1}^{N} \bar{\delta}_k^2 + 2 \sum_{(k \neq j)} \overline{\delta_k \delta_j}.$$

Вторая сумма распространяется на все пары частиц, причем $k \neq j$; она содержит $N(N-1)/2$ членов. Так как δ_k равна либо единице, либо нулю, то $\delta_k^2 = \delta_k$ и $\bar{\delta}_k^2 = \bar{\delta}_k = p$, а при $k \neq j$

$$\overline{\delta_k \delta_j} = 1 \cdot 1 \cdot p^2 + 2 \cdot 1 \cdot 0 \cdot (1 - p)p + 0 \cdot 0 \cdot (1 - p^2) = p^2.$$

Поэтому

$$\overline{n^2} = Np + N(N-1)p^2$$

и

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Np(1 - p) = \bar{n}(1 - p). \qquad (28.1)$$

Если вероятность $p = v/V$ очень мала и ею можно пренебречь по сравнению с единицей (другими словами, объем v очень мал

по сравнению с V), то последняя формула обращается в

$$\overline{(n-\bar{n})^2}=\bar{n}. \tag{28.2}$$

Эта формула играет основную роль в теории всех явлений, связанных с флуктуациями.

Плотность, усредненная по объему v, равна $\rho=m(n/v)$. Относительное отклонение числа частиц от среднего равно относительному отклонению плотности ρ от средней, т. е.

$$\frac{n-\bar{n}}{\bar{n}}=\frac{\rho-\bar{\rho}}{\bar{\rho}}.$$

Средний квадрат этой величины равен

$$\frac{\overline{(n-\bar{n})^2}}{\bar{n}^2}=\frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\bar{\rho}^2}=\frac{1}{\bar{n}}=\frac{1}{N_1 v}, \tag{28.3}$$

где N_1 — среднее число частиц в единице объема (концентрация частиц). Таким образом, относительные отклонения плотности уменьшаются с увеличением объема и концентрации N_1.

Вероятность того, что из общего числа N частиц в объеме V находятся n каких-нибудь частиц, выражается формулой

$$W(n)=\frac{N!}{n!\,(N-n)!}\,p^n(1-p)^{N-n}. \tag{28.4}$$

В самом деле, вероятность того, что n определенных частиц находятся в объеме v, а остальные — вне v, равна по теореме умножения вероятностей $p^n(1-p)^{N-n}$. Эти n частиц могут быть выбраны $\frac{N!}{n!\,(N-n)!}$ способами, и на это число, в силу теоремы сложения вероятностей, нужно умножить $p^n(1-p)^{N-n}$, чтобы получить вероятность $W(n)$. Пользуясь данным выражением для вероятности, можно, разумеется, найти уже полученные нами выше выражения для среднего числа $\bar{n}$ и среднего квадрата отклонения $\overline{(n-\bar{n})^2}$:

$$\bar{n}=\sum_{n=0}^{N} nW(n),\quad \overline{(n-\bar{n})^2}=\sum_{n=0}(n-\bar{n})^2W(n).$$

Вычисление этих сумм приводит к прежним результатам.

Для большинства приложений важны два предельных случая, которые мы сейчас и разберем.

1. *Случай Пуассона*, когда объем V значительно больше v и N очень велико по сравнению с $\bar{n}$ и n. Этот случай имеет место, если $N\to\infty$ при постоянном (и не обязательно большом) $\bar{n}=Np$, так что p при этом предельном переходе должно стремиться к нулю. Принимая во внимание, что $p=\bar{n}/N$, и представив $W(n)$ в

виде

$$W(n) = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} =$$

$$= \left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^N \frac{\bar{n}^n}{n!}\,\frac{\left(1-\frac{1}{N}\right)\left(1-\frac{2}{N}\right)\ldots\left(1-\frac{n-1}{N}\right)}{\left(1-\frac{\bar{n}}{N}\right)^n},$$

при переходе к пределу $N \to \infty$ получим формулу Пуассона:

$$W(n) = e^{-\bar{n}}\frac{\bar{n}^n}{n!}. \tag{28.5}$$

Эта формула может быть использована, например, при определении вероятности того или иного числа коллоидных частиц в поле ультрамикроскопа.

2. *Случай Лапласа* имеет место, если $p = v/V$ произвольно, а N очень велико, так что среднее число частиц в объеме v, равное $\bar{n} = Np$, очень велико. Формула, соответствующая этому случаю, получается, если в (28.4) перейти к пределу $N \to \infty$ при постоянном p. Вывод ее приводится во всех курсах теории вероятностей *). Она имеет следующий вид:

$$\lim_{N\to\infty} \frac{W(n)}{\frac{1}{\sqrt{2\pi Np\,(1-p)}}\exp\left\{-\frac{(n-Np)^2}{2Np\,(1-p)}\right\}} = 1.$$

Таким образом, для больших N можно пользоваться приближенной формулой

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Np\,(1-p)}}\exp\left\{-\frac{(n-Np)^2}{2Np\,(1-p)}\right\}. \tag{28.6}$$

На рис. 11 при $p = 1/3$ показан ход $W(n)$ для разных N. При $N = 100$ значения $W(n)$ уже очень хорошо соответствуют формуле (28.6). Ясно, что кривая (28.6) — «гауссовская»; она симметрична: вероятности положительных и отрицательных отклонений одинаковы.

Мы рассматривали до сих пор флуктуации числа частиц в одном определенном объеме v, выделенном в объеме V. Для многих вопросов интересно также выражение для вероятности распределения числа частиц по многим объемам v_1, v_2, ... внутри V. Для флуктуаций числа частиц в этих объемах в случае газа можно

*) См., например: *Марков А. А.* Исчисление вероятностей.— 4-е изд.— М.: Государственное издательство, 1924; *Бернштейн С. Н.* Теория вероятностей.— 4-е изд.— М.; Л.: ОНТИ, 1946; *Mieses R.* Wahrscheinlichkeitrechnung. [*Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей.— 5-е изд.— М.: Наука, 1969.]

доказать следующую теорему. Если v_1 и v_2 — два достаточно малых объема внутри замкнутого сосуда объема V, то флуктуации числа частиц в них статистически независимы между собой. Не давая здесь доказательства этого положения, приведем только непосредственный вывод одного его следствия, важного для теории

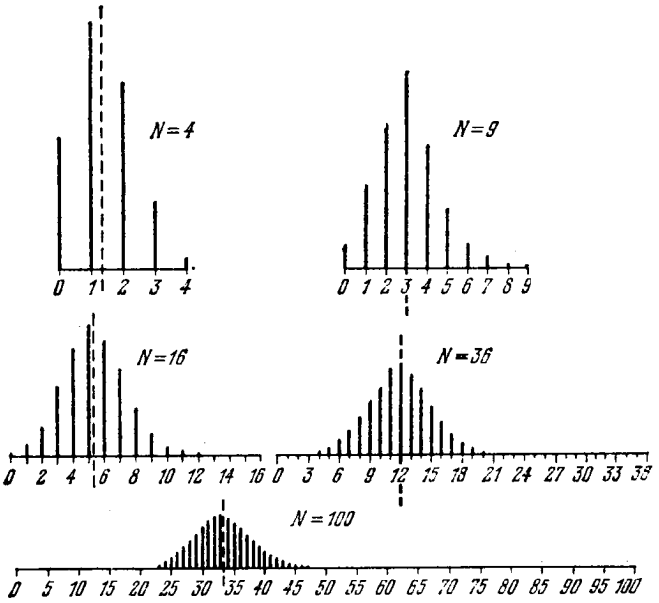


Рис. 11.

рассеяния света в газах. Покажем, что для двух таких малых объемов среднее значение произведения флуктуаций (отклонений от среднего) чисел частиц $\Delta n_1 \Delta n_2$ равно нулю.

Для доказательства поступаем подобно тому, как при выводе формулы (28.1). Пусть $\delta_k^{(1)} = 1$, если k-я частица находится внутри объема v_1, и $\delta_k^{(1)} = 0$ в противном случае. Точно так же $\delta_k^{(2)}$ равна единице или нулю в зависимости от того, находится ли k-я частица внутри или вне v_2. Тогда

$$n_1 = \sum_{k=1}^{N} \delta_k^{(1)}, \quad n_2 = \sum_{j=1}^{N} \delta_j^{(2)},$$

а потому

$$\overline{n_1 n_2} = \sum_{k,j=1}^{N} \overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}} = \sum_{k=1}^{N} \overline{\delta_k^{(1)} \delta_k^{(2)}} + \sum_{j \neq k} \overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}}.$$

Вторая сумма распространяется на все неравные индексы k и j и содержит $N(N-1)$ членов. Обозначая вероятности попадания

какой-нибудь определенной частицы в объемы v_1 и v_2 соответственно через $p_1 = v_1/V = \bar{n}_1/N$ и $p_2 = v_2/V = \bar{n}_2/N$, для средних (математических ожиданий) $\overline{\delta_k^{(1)}\delta_j^{(2)}}$ получим (при $k \neq j$) следующее:

$$\overline{\delta_k^{(1)}\delta_j^{(2)}} = 1\cdot 1\cdot p_1p_2 + 1\cdot 0\cdot p_1(1-p_2) + 0\cdot 1\cdot(1-p_1)p_2 + \\ + 0\cdot 0\cdot(1-p_1)(1-p_2) = p_1p_2.$$

Так как всегда хотя бы одна из двух величин $\delta_k^{(1)}$ или $\delta_k^{(2)}$ равна нулю, то

$$\overline{\delta_k^{(1)}\delta_k^{(2)}} = 0.$$

Поэтому

$$\overline{n_1n_2} = N(N-1)p_1p_2 = \bar{n}_1\bar{n}_2 - \frac{\bar{n}_1\bar{n}_2}{N}$$

и

$$\overline{\Delta n_1 \Delta n_2} \equiv \overline{(n_1-\bar{n}_1)(n_2-\bar{n}_2)} = \overline{n_1n_2} - \bar{n}_1\bar{n}_2 = -\frac{\bar{n}_1\bar{n}_2}{N}.$$

Если N очень велико по сравнению с $\bar{n}_1$ и $\bar{n}_2$, то $\bar{n}_1\bar{n}_2/N$ очень мало, и в пределе при $N \to \infty$

$$\overline{\Delta n_1 \Delta n_2} = 0. \tag{28.7}$$

При этом обращается в нуль и «коэффициент корреляции» флуктуаций в объемах v_1 и v_2, равный

$$\frac{\overline{\Delta n_1 \Delta n_2}}{\sqrt{\overline{\Delta n_1^2}\,\overline{\Delta n_2^2}}} = \frac{-\bar{n}_1\bar{n}_2/N}{\sqrt{\bar{n}_1(1-p_1)\bar{n}_2(1-p_2)}} \approx -\frac{\sqrt{\bar{n}_1\bar{n}_2}}{N}.$$

Он представляет собой некоторую меру статистической связи между флуктуациями в этих объемах.

§ 29. Молекулярное рассеяние света

Неоднородное распределение плотности при флуктуациях ведет к тому, что среда получается *оптически неоднородной*, т. е. показатели преломления ее в разных точках несколько различаются. Это вызывает *рассеяние света*. Изучая его, можно судить о величине флуктуаций. Как мы сейчас увидим, для газов и жидкостей интенсивность света, рассеянного телом какого-либо объема, пропорциональна среднему квадрату флуктуации числа его частиц.

При вычислении интенсивности рассеянного света (видимого, ультрафиолетового или инфракрасного) можно представлять тело непрерывным и его оптические свойства описывать показателем преломления, меняющимся в среде от точки к точке из-за флуктуаций. Тогда можно пользоваться макроскопическими

уравнениями электромагнитного поля:

$$\dot{\mathbf{E}} + 4\pi\dot{\mathbf{P}} = c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{H}, \quad \dot{\mathbf{H}} = -c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{E}, \tag{29.1}$$

где $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля, $\mathbf{H}$ — напряженность магнитного поля, а $\mathbf{P}$ — поляризация среды. Поляризация

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon + \Delta\varepsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E}. \tag{29.2}$$

Здесь $\varepsilon = \mu^2$ — *средняя оптическая* диэлектрическая проницаемость среды (μ — показатель преломления для света рассматриваемой частоты ω), ε не зависит от координат, $\Delta\varepsilon$ — изменение оптической диэлектрической проницаемости благодаря флуктуациям, это — функция точки.

Решение задачи о распространении света в неоднородной среде значительно упрощается благодаря тому, что переменная часть диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ мала. Для этого решения мы можем представить поле в среде в виде суммы векторов поля падающей волны $\mathbf{E}_0$, $\mathbf{H}_0$, которое только бы и имело место, если бы флуктуаций не было, и векторов поля, вызванного наличием флуктуаций, т. е. дополнительных векторов $\mathbf{E}_1$, $\mathbf{H}_1$; таким образом, мы имеем

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1. \tag{29.3}$$

Величины $\mathbf{E}_1$ и $\mathbf{H}_1$ представляют собой векторы поля *рассеянного света*, которые мы и должны вычислить. Для этого заметим, что наличие флуктуаций в среде вызывает появление добавочной поляризации, равной

$$\Delta\mathbf{P} = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\mathbf{E}.$$

Принимая во внимание, что флуктуации малы и поэтому напряженность поля рассеянного света $\mathbf{E}_1$ мала по сравнению с $\mathbf{E}_0$, мы можем в этой формуле заменить $\mathbf{E}$ на $\mathbf{E}_0$, пренебрегая при этом членом $\frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\mathbf{E}_1$, имеющим порядок величины $(\Delta\varepsilon)^2$. Таким образом, можно положить

$$\Delta\mathbf{P} = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\mathbf{E}_0. \tag{29.4}$$

Поскольку $\mathbf{E}_0$ и $\Delta\varepsilon$ должны считаться известными, величина $\Delta\mathbf{P}$ задана, так что вопрос об определении $\mathbf{E}_1$ и $\mathbf{H}_1$ сводится к определению векторов поля в среде с диэлектрической проницаемостью ε по заданному распределению поляризации $\Delta\mathbf{P}$. Другими словами, поле определяется по заданному распределению электрических моментов в среде и будет, очевидно, равно сумме полей, вызванных изменением поляризации $\Delta\mathbf{P}$ в отдельных объемах тела. Добавочная поляризация $\Delta\mathbf{P}$ создает в объеме dv электрический момент $\mathbf{p} = \Delta\mathbf{P}\,dv$. Вызванное ею поле представляет собой поле *диполя Герца* с этим электрическим моментом.

Поле диполя *) может быть получено из *вектора Герца*

$$\Pi = \frac{\mathbf{p}(t - r\sqrt{\varepsilon}/c)}{\varepsilon r}, \tag{29.5}$$

где $c/\sqrt{\varepsilon} = c/\mu$ — скорость света в среде. Векторы $\mathbf{E}_1$ и $\mathbf{H}_1$ находятся по формулам

$$\mathbf{E}_1 = \nabla \operatorname{div} \Pi - \frac{\varepsilon}{c^2}\ddot{\Pi}, \quad \mathbf{H}_1 = \frac{\varepsilon}{c}\operatorname{rot}\dot{\Pi}. \tag{29.6}$$

Пусть падающая световая волна — монохроматическая, линейно-поляризованная с электрическими колебаниями в направлении оси z; ее амплитуду можно принять равной единице. Тогда в точке, где находится объем dv, имеем

$$E_{0z} = e^{i\omega t}, \quad E_{0x} = E_{0y} = 0, \tag{29.7}$$

$$p = p_z = \Delta P\, dv = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E_{0z}\, dv = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} e^{i\omega t} dv. \tag{29.8}$$

Вектор Герца направлен по оси z и равен

$$\Pi = \Pi_z = \frac{\Delta\varepsilon\, dv}{4\pi\varepsilon r}\mathbf{k}\ \exp i\omega\left(t - \frac{r\mu}{c}\right), \tag{29.9}$$

где $\mathbf{k}$ — единичный вектор вдоль оси z.

Векторы $\mathbf{E}_1$ и $\mathbf{H}_1$ получаются отсюда согласно (29.6), и на расстояниях от dv, больших по сравнению с длиной волны (в волновой зоне), вектор $\mathbf{E}_1$ направлен по меридиану сферической системы координат с полярной осью по оси z, а $\mathbf{H}_1$ — по параллели этой системы, причем

$$E_1 = E_{1\vartheta} = \frac{\omega^2\, \Delta\varepsilon\, dv \sin\vartheta}{4\pi c^2 r} \exp i\omega\left(t - \frac{r\mu}{c}\right). \tag{29.10}$$

Отношение среднего квадрата амплитуды E_1 к квадрату амплитуды E_0 (принятой нами за единицу) дает отношение плотности энергии рассеянного света к плотности падающего — отношение их интенсивностей. Эта величина равна

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta}{(4\pi c^2 r)^2}\,\overline{\Delta\varepsilon^2} dv^2. \tag{29.11}$$

Таким образом, необходимо найти величину $\overline{\Delta\varepsilon^2}$ для объема dv.

При решении оптической задачи мы считали объем dv бесконечно малым. Однако было существенно только то, чтобы он был мал по сравнению с длиной волны. При статистическом подсчете величины $\overline{\Delta\varepsilon^2}$ мы можем поэтому считать dv конечным. Измене-

*) См., например: *Cohn E.* Das elektromagnetische Feld, 1927, S. 230; *Тамм И. Е.* Основы теории электричества.— 9-е изд.— М.: Наука, 1976, § 99. Здесь дано решение задачи при $\varepsilon = 1$.

ние диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ в объеме dv определяется изменением плотности $\Delta\rho$ внутри него. При этом, очевидно, $\Delta\rho/\bar{\rho} = (n-\bar{n})/\bar{n} = \Delta n/\bar{n}$, где n — число частиц, а $\bar{n}$ — среднее число частиц в объеме dv.

Разлагая $\Delta\varepsilon$ в ряд по степеням изменения плотности $\Delta\rho$ и сохраняя только линейный член разложения, имеем

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\Delta\rho. \tag{29.12}$$

Средний квадрат ε равен

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \left(\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\rho}\right)^2 \overline{\Delta\rho^2}. \tag{29.13}$$

Подставляя это выражение в (29.11), получим

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta}{(4\pi c^2 r)^2}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \overline{\Delta\rho^2}dv^2. \tag{29.14}$$

Это отношение выражает интенсивность света, рассеянного объемом dv, очень малым по сравнению с длиной волны. При наблюдении же мы имеем дело с объемом, большим по сравнению с длиной волны. Вообще говоря, чтобы получить интенсивность света, рассеянного таким большим объемом, нужно сложить поля света, рассеянного разными элементами этого объема, учитывая разности фаз между ними, и затем найти интенсивность для этого результирующего поля.

Однако в интересующих нас сейчас простых случаях (рассеяние в газе или в жидкости в состояниях, не очень близких к критической точке) можно решить задачу проще. Дело в том, что в этих случаях лучи света, рассеянного двумя какими-нибудь объемами dv_1 и dv_2, малыми по сравнению с длиной волны, *некогерентны* между собой. Это вытекает из того, что в этих случаях флуктуации плотности для двух объемов dv_1 и dv_2 *статистически независимы* между собой, а значит,

$$\overline{\Delta\rho_1\,\Delta\rho_2} = 0. \tag{29.15}$$

Для идеального газа это вытекает из совершенно строго доказанной нами формулы (28.6), выражающей независимость флуктуаций числа частиц в разных объемах. Принимая во внимание, что

$$\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = \bar{\rho}^2\frac{\overline{\Delta n_1\Delta n_2}}{n_1 n_2},$$

без труда получаем (29.15).

Для жидкости и неидеального газа эта независимость будет доказана в § 32. В этих случаях она имеет место, если размер объемов dv_1 и dv_2 велик по сравнению с радиусом действия молекулярных сил, т. е. величиной порядка 10^{-7} см. Следовательно,

можно выбрать dv_1 и dv_2 так, чтобы это условие выполнялось и в то же время размер dv_1 и dv_2 был мал по сравнению с длиной волны видимого света (10^{-5} см).

Из (29.15) непосредственно следует некогерентность света, рассеянного разными объемами dv_1 и dv_2. Действительно, в силу (29.10), (29.12) напряженность поля $\mathbf{E}_i$ света, рассеянного объемом dv_i, пропорциональна флуктуации плотности $\Delta\rho_i$ в этом объеме и может быть записана в виде

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{A}_i \Delta\rho_i,$$

где $\mathbf{A}_i$ обозначает не зависящий от $\Delta\rho_i$ множитель. Интенсивность света, рассеянного объемом v, состоящим из объемов dv_1, dv_2, ..., пропорциональна $\overline{|\mathbf{E}|^2}$; здесь $\mathbf{E}$ — напряженность поля света, рассеянного всем объемом v:

$$\mathbf{E} = \sum \mathbf{E}_i = \sum \mathbf{A}_i \Delta\rho_i.$$

Средний квадрат $\mathbf{E}$ равен

$$\overline{|\mathbf{E}|^2} = \overline{\left|\sum \mathbf{A}_i \Delta\rho_i\right|^2} = \sum_i |\mathbf{A}_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2} + \sum_{i \neq k} \mathbf{A}_i \mathbf{A}_k^* \overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k}.$$

В тех случаях, когда флуктуации в разных объемах статистически независимы между собой (согласно (29.15)), $\overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k} = 0$, а следовательно,

$$\overline{|\mathbf{E}|^2} = \sum |\mathbf{A}_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2} = \sum \overline{|\mathbf{E}_i|^2}, \tag{29.16}$$

что и доказывает наше утверждение.

Для больших расстояний от рассеивающего объема множитель $|A_i|^2$ при $\Delta\rho_i^2$ в (29.16), зависящий от v, можно считать одинаковым для всех объемов dv, и поэтому суммирование выражений $|A_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2}$ по всем объемам dv сводится к умножению их на число v/dv. Таким путем для интенсивности света, рассеянного объемом v, получим выражение

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta}{(4\pi c^2 r)^2} \left(\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\overline{\rho^2}} dv\, v. \tag{29.17}$$

Для газов, как мы видели из (28.3), $\overline{\Delta\rho^2}/\overline{\rho^2} = 1/N_1 dv$. Кроме того, для газов зависимость ε от плотности дается с достаточной точностью соотношением

$$\varepsilon - 1 = \text{const} \cdot \rho,$$

так что

$$\rho \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} = \varepsilon - 1 = \mu^2 - 1.$$

Показатель преломления μ очень мало отличается от единицы, поэтому $\mu^2 - 1 = (\mu - 1)(\mu + 1)$ можно заменить на $2(\mu - 1)$, так

что

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = 2(\mu - 1).$$

Поэтому для интенсивности рассеянного света в газе получаем

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2 \vartheta (\mu - 1)^2 v}{(2\pi c^2 r)^2 N_1}.$$

Заметим, что для газов это выражение совпадает с тем, которое получается в предположении, что при рассеянии света отдельные молекулы излучают *некогерентные* между собой волны. Для очень разреженных газов, когда расстояния молекул газа одна от другой очень велики по сравнению с длиной волны света, легко убедиться в этом без вычислений. Действительно, в этом случае разности фаз рассеянных волн будут иметь все значения от 0 до 2π с одинаковой вероятностью. Нужно, однако, иметь в виду, что такое вычисление энергии рассеянного света в виде суммы энергий, рассеянных отдельными молекулами, правильно только для идеальных газов, для которых $\overline{\Delta n^2} = \bar{n}$.

Как известно, рассеянием света молекулами атмосферы объясняется голубой цвет неба, а также и поляризация света неба. Количественно выводы теории рассеяния в газах в изложенном здесь виде хорошо подтверждаются на опыте, например для инертных газов (гелия, аргона). Для других газов, например для углекислого, имеются отклонения от выводов теории. А именно, мы видели, что согласно изложенной теории для случая линейно-поляризованного падающего света и рассеянный свет оказывается полностью поляризованным. Это получается на опыте лишь в случае, когда газ состоит из молекул, обладающих шаровой симметрией, что и имеет место, например, для инертных газов. Для углекислого и других газов, молекулы которых несимметричны, рассеянный свет оказывается поляризованным *только частично*. Это объясняется тем, что в этих случаях газ, в среднем оптически изотропный, может при флуктуациях приобретать местные *отклонения от оптической изотропии*. Если учесть это обстоятельство, то теория оказывается в состоянии объяснить результаты опыта для газов во всех деталях.

§ 30. Принцип Больцмана

Мы видели, что наличие флуктуаций непосредственно следует из того, как мы себе представляем теперь термодинамическое равновесие. Во всякой задаче, касающейся флуктуаций при термодинамическом равновесии, нас интересует распределение вероятности для того или иного внутреннего параметра системы, т. е. для некоторой функции координат $q_1, q_2, \ldots$, которые определяют состояние нашей системы, или распределение вероятности для

нескольких внутренних параметров $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \ldots$ Для решения многих вопросов достаточно знания средних квадратов флуктуаций этих параметров, т. е. величин $\overline{(\xi_i - \bar{\xi}_i)^2}$, дающих меру флуктуаций этих параметров. Общие методы статистической термодинамики принципиально позволяют решить этот вопрос, если известна молекулярная структура нашей системы. Действительно, в этом случае (для изотермической системы) каноническое распределение дает распределение для всех координат и импульсов системы, значит, отсюда может быть получено распределение вероятности для любой их функции. Мы видели в §§ 27—28, как этим путем можно решать простейшие задачи, касающиеся флуктуационных явлений.

Естественно поставить вопрос, от чего зависят флуктуации данного параметра, для каких переменных флуктуации велики, для каких малы и как они зависят от свойств системы? Можно ли решить вопрос о флуктуациях, не зная детально строения системы (например, вопрос о флуктуациях плотности в жидкостях), а зная только ее феноменологические характеристики?

Ответ на эти вопросы был дан в работах Смолуховского и Эйнштейна. Они воспользовались для их решения так называемым *принципом Больцмана*, связывающим отношение вероятностей двух каких-нибудь (вообще говоря, неравновесных) состояний изотермической системы с разностью их *свободных энергий*. В случае энергетически замкнутой системы принцип Больцмана связывает отношение вероятностей двух состояний с разностью их *энтропий*.

При решении задачи о флуктуациях объема газового термометра мы получили формулу (27.4). Эта формула и выражает принцип Больцмана для данного частного случая. Она показывает, что вероятность флуктуации объема V можно записать в виде

$$w(V)\,dV = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{\varphi(V) - \Phi}{\Theta}\right\} dV,$$

где Φ — свободная энергия (при заданном внешнем давлении, иначе — термодинамический потенциал) в состоянии равновесия, а $\varphi(V)$ — значение этой свободной энергии при том же внешнем давлении P, но при отличном от равновесного значения объеме V. Отношение вероятностей для двух состояний с объемами V_1 и V_2 равно

$$\frac{w(V_1)}{w(V_2)} = \exp\left\{-\frac{\varphi(V_1) - \varphi(V_2)}{\Theta}\right\}.$$

В общем случае для «системы в термостате» заданной температуры принцип Больцмана может быть сформулирован совершенно аналогично тому, как в рассмотренном частном случае,

а именно, следующим образом. Пусть мы имеем два (вообще говоря, не совпадающие с равновесными) состояния 1 и 2, которые характеризуются определенными значениями внутренних параметров $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$. Для первого состояния они имеют значения $\xi_i^{(1)}$, для второго — $\xi_i^{(2)}$. Пусть

$$w(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n$$

есть вероятность состояния с значениями параметров ξ_i в интервалах $(\xi_i, \xi_i + d\xi_i)$; тогда

$$\frac{w_1}{w_2} = \exp\left\{-\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{\Theta}\right\}. \tag{30.1}$$

При этом $w_1 = w\left(\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \ldots, \xi_n^{(1)}\right), w_2 = w\left(\xi_1^{(2)}, \xi_2^{(2)}, \ldots, \xi_n^{(2)}\right)$; Θ, как всегда, обозначает kT, где T — температура термостата; $\Phi_1 = \Phi\left(\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \ldots, \xi_n^{(1)}\right)$ и $\Phi_2 = \Phi\left(\xi_1^{(2)}, \xi_2^{(2)}, \ldots, \xi_n^{(2)}\right)$ обозначают свободные энергии этих двух состояний. Если одно из состояний — равновесное, а другое — какое-нибудь иное, определяемое значениями параметров $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$, то, очевидно, вместо (30.1) можно написать

$$w(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n = \text{const} \cdot e^{-\Delta\Phi/\Theta} d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n, \tag{30.2}$$

где $\Delta\Phi$ — разность свободных энергий рассматриваемого и равновесного состояний.

Принцип Больцмана является следствием общих положений статистической термодинамики и, как мы увидим в § 31, может быть из них выведен. Мы разберем там также границы его применимости и уточним его формулировку. Принцип Больцмана дает ответы на вопросы, поставленные в начале этого параграфа. Соотношение (30.2) показывает, что чем больше свободная энергия системы в рассматриваемом состоянии отличается от своего наименьшего значения, соответствующего равновесному состоянию, тем меньше вероятность рассматриваемого состояния. Поскольку вероятность состояния равна относительному времени пребывания в этом состоянии, мы можем сказать, что больше всего система находится в состояниях, мало отличающихся от равновесного. Разность свободных энергий $\Delta\Phi$ равна изотермической работе, которую нужно совершить, чтобы привести систему обратимым путем из равновесного состояния в рассматриваемое. Поэтому большой вероятностью обладают те состояния, работа перехода из которых в равновесное состояние мала.

При помощи соотношения (30.2), выражающего принцип Больцмана для системы в термостате, мы можем найти вероятности неравновесных состояний, воспользовавшись эмпирическими данными о свойствах нашей системы. Для этого мы должны из феноменологической термодинамики взять значение свободной

энергии для рассматриваемого неравновесного состояния, найти $\Delta\psi$ и подставить его в соотношение (30.2).

Таким образом, если нам известны термодинамические свойства системы только эмпирически (как это имеет место, например, для жидкостей), мы этим методом можем найти вероятность данного отклонения от равновесия, т. е. решить задачу о вероятности той или иной флуктуации.

При применении уравнения (30.2) нужно иметь в виду, что величина $\Delta\psi$ пропорциональна числу частиц N в системе. Так как N — очень большое число, то $\Delta\psi/\Theta$ имеет резкий минимум при равновесных значениях $\xi_i = \xi_i^{(0)}$ и вероятность их существенно отлична от нуля только для значений ξ_i, очень близких к равновесным $\xi_i^{(0)}$. Поэтому $\Delta\psi$ можно разложить в ряд Тейлора по степеням $\xi_i - \xi_i^{(0)}$ и ограничиться членами второго порядка.

Выбрав переменные так, что их равновесные значения равны нулю, и принимая во внимание, что для равновесия $\partial(\Delta\psi)/\partial\xi = 0$ (так как $\Delta\psi$ имеет минимум), получим

$$w(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n = Ce^{-\Delta\psi/\Theta}d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n, \quad (30.3)$$

где

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\sum_{ik}\psi_{ik}\xi_i\xi_k, \quad C = \left[\int e^{-\Delta\psi/\Theta}d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n\right]^{-1},$$

а ψ_{ik} — значение производной $\partial^2\psi/\partial\xi_i\partial\xi_k$ в состоянии равновесия.

При этом, поскольку значения $\xi_i = 0$ соответствуют устойчивому равновесию, квадратичная форма

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\sum_{ik}\psi_{ik}\xi_i\xi_k$$

— положительно-определенная.

Выражение (30.3) показывает, что для вероятности получается *многомерное распределение Гаусса.* Если переменные ξ_i выбраны так, что квадратичная форма $\Delta\psi$ приведена к главным осям, т. е. $\psi_{ik} = 0$ при $i \neq k$, то

$$w = C\exp\left\{-\frac{\sum\psi_{ii}\xi_i^2}{\Theta}\right\}. \quad (30.4)$$

В этом случае разные ξ_i статистически независимы между собой, т. е. $\overline{\xi_i\xi_k} = 0$, а их средние квадраты равны

$$\overline{\xi_i^2} = \frac{\Theta}{\psi_{ii}} = \frac{\Theta}{\left(\partial^2\psi/\partial\xi_i^2\right)_0}. \quad (30.5)$$

В общем случае, когда $\psi_{ik} \neq 0$, также легко найти и средние квадраты $\overline{\xi_i^2}$, а также $\overline{\xi_i\xi_k}$. Для этого найдем средние значения величин $\xi_i\partial\psi/\partial\xi_k$. Пользуясь интегрированием по частям — совершенно так же, как в § 15,

найдем

$$\overline{\xi_k \frac{\partial \psi}{\partial \xi_k}} = \Theta, \quad \overline{\xi_i \frac{\partial \psi}{\partial \xi_k}} = 0 \quad \text{при} \quad i \neq k. \tag{30.6}$$

Отсюда, принимая во внимание, что $\partial\psi/\partial\xi_k = \sum_j \psi_{jk}\xi_j$, находим систему уравнений для определения всех средних $\overline{\xi_i \xi_k}$, т. е.

$$\sum_j \psi_{ik}\overline{\xi_j \xi_i} = \Theta\delta_{ik}. \tag{30.7}$$

Полученный результат допускает следующую простую интерпретацию. Если в «направлении» обобщенной координаты ξ_i действует обобщенная сила K_i, то условия равновесия будут

$$-\frac{\partial \psi}{\partial \xi_i} + K_i = 0, \quad -\frac{\partial \psi}{\partial \xi_k} = 0 \quad \text{при} \quad k \neq i,$$

или

$$\frac{\partial \psi}{\partial \xi_k} = \delta_{ik}K_i, \quad \sum \psi_{kj}\xi_j = \delta_{ik}K_i. \tag{30.8}$$

Сравнивая (30.7) и (30.8) и принимая во внимание, что детерминанты этих линейных систем, равные детерминанту квадратичной формы $\Delta\psi$, отличны от нуля и, следовательно, системы имеют единственное решение, приходим к выводу, что решение системы (30.7) совпадает с решением системы (30.8), если в последней положить $K_i = kT$. Значит, *среднее значение* $\overline{\xi_i \xi_k}$ *равно значению* ξ_k *при равновесии под действием обобщенной силы, действующей в «направлении»* ξ_i *и равной* kT.

Для замкнутой системы с заданной энергией E принцип Больцмана выражается несколько иначе. А именно, в этом случае соотношение (30.1) заменяется соотношением

$$\frac{w_1}{w_2} = \exp\frac{S_1 - S_2}{k} \tag{30.9}$$

или, что то же, соотношением

$$S_1 - S_2 = k \ln \frac{w_1}{w_2}.$$

Здесь S_1 и S_2 — энтропии в состояниях 1 и 2 при заданной энергии E и заданных внешних параметрах. Из (30.9) вытекает, что в случае замкнутой системы вероятность состояния больше для тех состояний, для которых больше *энтропия*, а, значит, чем больше энтропия, тем большую долю времени система находится в этом состоянии.

§ 31. Вывод принципа Больцмана для системы в термостате

Принцип Больцмана устанавливает связь между свободной энергией *неравновесного* состояния и его вероятностью. Поэтому для общего вывода необходимо иметь общее определение того, что понимается при этом

под «свободной энергией неравновесного состояния». Если система может быть разбита на части, каждая из которых находится в равновесии, то ее энтропия определяется как сумма энтропий отдельных частей. Пусть энергия этих частей аддитивна (пренебрегаем энергией их взаимодействия). Тогда, если определить свободную энергию как $E - TS$, свободная энергия системы будет равна сумме свободных энергий отдельных частей, для каждой из которых нужно взять «равновесное» значение свободной энергии. Более общим является следующее определение свободной энергии неравновесного состояния *).

Разность свободной энергии данного состояния и равновесного состояния равна работе, которую нужно совершить над системой, чтобы из равновесного состояния обратимым путем перевести систему в данное состояние.

Это определение нужно, однако, дополнить в двух отношениях. Во-первых, выяснить, что значит обратимый переход (т. е. квазистатистический, проходящий через состояния равновесия) в неравновесное состояние. Во-вторых, уточнить, что подразумевается под «данным неравновесным состоянием».

Разберем сначала первый пункт. Очевидно, что переход системы в какое-нибудь неравновесное состояние не может быть обратимым, так как он неизбежно проходит через неравновесные состояния. Этот переход может быть, однако, совершен обратимым путем, если ввести некоторое дополнительное силовое поле. Тогда свободную энергию неравновесного состояния (будем ее пока обозначать буквой F) можно определить так:

Свободная энергия F_1 в некотором неравновесном состоянии при данных внешних условиях равна

$$F_1 = \Psi_1 - U, \qquad (31.1)$$

где U — потенциальная энергия того силового поля, при наличии которого состояние 1 является равновесным состоянием системы, а Ψ_1 — свободная энергия этого равновесного состояния, соответствующего измененным внешним условиям системы (наличию силового поля).

Поясним это определение примером. Допустим, что наша система — идеальный газ, находящийся вне поля тяжести. Состояние неравномерной плотности газа — состояние неравновесное. Это состояние будет равновесным при наличии подходящего внешнего поля тяжести. Тогда U в выражении (31.1) — потенциальная энергия газа в этом поле тяжести, а Ψ_1 — свободная энергия газа при наличии поля тяжести.

Покажем, что для свободной энергии неравновесного состояния [в смысле данного определения ее (31.1)] принцип равновесия (минимальность свободной энергии в состоянии равновесия) непосредственно следует из невозможности построения перпетуум мобиле второго рода. Рассмотрим следующий *изотермический* цикл, протекающий при неизменных внешних условиях, например при неизменном объеме.

Пусть система находится в равновесном состоянии 0. Мы включаем затем бесконечно медленно силовое поле такое, что система переходит в состояние 1, при этом потенциальная энергия поля равна U. Этот процесс — обратимый, и при наличии дополнительного силового поля состояние 1 — равновесное. Поэтому работа системы при этом процессе равна

$$A = \Psi_0 - \Psi_1.$$

Затем мы мгновенно выключаем поле U. Система оказывается вне поля в состоянии 1, теперь уже неравновесном. При этом совершается работа

$$A' = U.$$

[*) Автор всюду имеет в виду термически однородную систему, как это уже видно из названия настоящего параграфа.]

После этого система постепенно и притом без совершения работы (так как объем постоянен) приходит в состояние равновесия 0.

Работа цикла $A + A'$ в силу невозможности перпетуум мобиле должна быть неположительной, т. е.

$$A + A' = \Psi_0 - \Psi_1 + U \leqslant 0,$$

откуда

$$F_1 = \Psi_1 - U \geqslant \Psi_0,$$

или, так как $F_0 = \Psi_0$,

$$F_1 \geqslant F_0,$$

что и выражает принцип равновесия.

Данное нами определение свободной энергии неравновесного состояния может быть перенесено в статистическую термодинамику. Пусть имеется система с гамильтоновой функцией $H(X)$, где X в дальнейшем, как обычно, обозначает точку в фазовом пространстве — совокупность всех координат и импульсов системы, dX — элемент ее фазового объема. Значения любого внутреннего параметра системы — любой фазовой функции $\Xi(X)$, соответствующие равновесию, равны средним значениям этой функции:

$$\xi_0 = \overline{\Xi} = \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.2}$$

где Ψ_0 — равновесная свободная энергия системы, так что

$$\exp\left\{-\frac{\Psi_0}{\Theta}\right\} = \int \exp\left\{-\frac{H(X)}{\Theta}\right\} dX; \tag{31.3}$$

интегралы без обозначения границ интегрирования распространяются по всему фазовому пространству.

Поставим себе задачей найти значение свободной энергии в неравновесном состоянии, для которого рассматриваемый внутренний параметр равен ξ, причем $\xi \neq \xi_0$. Вводим такое дополнительное силовое поле с потенциальной энергией $U(X)$, что при наличии этого поля равновесное (среднее) значение $\Xi(X)$ равно

$$\xi = \overline{\Xi} = \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.4}$$

где

$$\exp\left\{-\frac{\Psi}{\Theta}\right\} = \int \exp\left\{-\frac{H(X) + U(X)}{\Theta}\right\} dX. \tag{31.5}$$

При этом Ψ — равновесная свободная энергия при наличии поля $U(X)$.

Свободную энергию F интересующего нас неравновесного состояния определим так:

$$F = \Psi - U, \tag{31.6}$$

где U — среднее значение добавочной потенциальной энергии $U(X)$, равное

$$U = \int U(X) \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX. \tag{31.7}$$

Здесь и в дальнейшем для средних применяем обозначения

$$\overline{f} = \int f(X) \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX,$$

$$\overline{f} = \int f(X) \exp\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta} dX.$$

Покажем, что функция F имеет минимум в равновесном состоянии, при котором $F_0 = \Psi_0$, и притом при любом виде потенциала $U(X)$, т. е. для любых нарушений равновесия. Действительно,

$$F - F_0 = \Psi - \Psi_0 - U = \int [\Psi - \Psi_0 - U(X)] \exp \frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta} dX.$$

Вводя обозначения

$$\varphi = \frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}, \quad \chi = \frac{\Psi - \Psi_0 - U(X)}{\Theta}$$

и принимая во внимание, что

$$\int e^{\varphi} dX = \int \exp\left\{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}\right\} dX = 1,$$

$$\int e^{\varphi+\chi} dX = \int \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX = 1$$

и, следовательно,

$$\int e^{\varphi} (1 - e^{\chi})\, dX = 0,$$

получаем

$$F - F_0 = \Theta \int \chi e^{\varphi+\chi} dX = \Theta \int e^{\varphi} (\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi})\, dX.$$

Отсюда, так как $e^{\varphi} \geqslant 0$, $\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi} \geqslant 0$ *), получаем интересующее нас неравенство

$$F - F_0 \geqslant 0.$$

Нужно иметь в виду, что данное определение недостаточно, чтобы однозначно определить F как функцию ξ. Действительно, условию (31.4) можно, очевидно, удовлетворить разными $U(X)$ при заданных $\Xi(X)$ и ξ. Разным функциям $U(X)$ соответствуют, таким образом, разные F, так что $F(\xi)$ определяется неоднозначно. Однако при любом выборе $U(X)$ «принцип равновесия» соблюден, все эти $F(\xi)$ имеют минимум для равновесного состояния.

Наше определение величины $F(\xi)$ можно сделать однозначным, если дополнить его следующим образом.

Свободной энергией неравновесного состояния, соответствующей данному значению параметра (ξ), *будем называть выражение (31.6), в котором* $U(X)$ *взята такой, чтобы при заданном* $\xi = \Xi(X)$ *разность* $F = \Psi - U$ *имела минимум.*

Покажем, что этот минимум имеет место, если $U(X) = a\Xi(X)$, где a — постоянная [26]. Обозначим через F_U и Ψ_U величины F и Ψ, соответствующие какому-то выбору функции $U(X)$, а через F_Ξ и Ψ_Ξ — те же величины при указанном специальном выборе ее. Тогда имеем равенства

$$F_U = \int [\Psi_U - U(X)] \exp\left\{\frac{\Psi_U - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.8}$$

$$\int \exp\left\{\frac{\Psi_U - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX = 1, \tag{31.9}$$

$$F_\Xi = \int [\Psi_\Xi - a\Xi(X)] \exp\left\{\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.10}$$

[*) Это неравенство легко получить, определив знак производной $f'(\chi)$ функции $f(\chi) = \chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi}$ и приняв во внимание, что $f(0) = 0$.]

$$\int \exp\left\{\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX = 1. \tag{31.11}$$

Кроме того, поскольку значение $\overline{\Xi(X)} = \xi$ задано, имеем

$$\xi = \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi_U - H(X) - U(X)}{\Theta}\, dX\right\} =$$

$$= \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX. \tag{31.12}$$

Поэтому в силу (31.8), (31.10) и (31.12)

$$F_U - F_\Xi = \int [\Psi_U - U(X) - \Psi_\Xi + a\Xi] \exp\left\{\frac{\Psi_U - H(X) - U(X)}{\Theta}\right\} dX.$$

Вводя обозначения

$$\varphi = \frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}, \quad \chi = \frac{\Psi_U - U(X) - \Psi_\Xi + a\Xi(X)}{\Theta}$$

и пользуясь равенствами (31.9) и (31.11), получим

$$F_U - F_\Xi = \Theta \int \chi e^{\varphi+\chi}\, dX = \Theta \int e^{\varphi} (\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi})\, dX.$$

Принимая во внимание, что

$$\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi} \geqslant 0,$$

получаем требуемое неравенство

$$F_U - F_\Xi \geqslant 0.$$

Полученное при этом специальном выборе $U(X) = a\Xi(X)$ значение $F_\Xi(\xi) = \psi(\xi)$ будем в дальнейшем называть *неравновесной свободной энергией*, соответствующей параметру ξ. Заметим, что так как в этом случае

$$\xi = \overline{\Xi} = \frac{\partial \overline{U}}{\partial a} = \frac{\partial \Psi}{\partial a}, \quad \overline{U} = a\overline{\Xi} = a\frac{\overline{\partial U}}{\partial a} = a\frac{\partial \Psi}{\partial a}, \tag{31.13}$$

то

$$\psi(\xi) = \Psi(a) - a\frac{\partial \Psi(a)}{\partial a}, \tag{31.14}$$

причем

$$\Psi(a) = -\Theta \ln \int \exp\left\{-\frac{H(X) + a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.15}$$

$$\xi = \int \Xi(X) \exp\left\{\frac{\Psi(a) - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\} dX, \tag{31.16}$$

так что ξ задано как функция a.

Из сказанного в этом параграфе вытекает, что свободная энергия *для неравновесного состояния становится вполне определенной величиной только при задании параметра, в виде функции которого она выражается.*

Перейдем теперь к доказательству принципа Больцмана. Покажем прежде всего, что из сказанного выше для среднего квадрата флуктуации получается выражение

$$\overline{(\Xi - \xi_0)^2} = \frac{\Theta}{(\partial^2\psi/\partial\xi^2)_0} \tag{31.17}$$

в согласии с выражением (30.5), получающимся из принципа Больцмана. Для его вывода заметим прежде всего, что в силу (31.13) $\partial\xi/\partial a = \partial^2\Psi/\partial a^2$ и в силу (31.14) имеем

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\xi} = -a, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2} = -\frac{\partial a}{\partial\xi} = -\frac{1}{\partial^2\Psi/\partial a^2}. \tag{31.18}$$

Дифференцируя (31.16) по a, получим

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial a^2} = \frac{1}{\Theta}\int \Xi\left(\frac{\partial\Psi}{\partial a} - \Xi\right)\exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right\}dX =$$

$$= -\frac{\overline{\Xi}^2 - \xi^2}{\Theta} = -\frac{\overline{(\Xi-\xi)^2}}{\Theta}. \tag{31.19}$$

Полагая здесь $a = 0$ и принимая во внимание (31.18), находим (31.17).

Найдем теперь вероятность $w(\xi)d\xi$ определенного значения ξ для нашей системы, не подверженной дополнительному силовому полю. Покажем, что для системы, состоящей из большого числа частиц, эта вероятность дается гауссовским распределением в согласии с принципом Больцмана в виде (30.3). Эта вероятность, очевидно, равна

$$w(\xi)\,d\xi = \int\limits_{\Xi=\xi}^{\Xi=\xi+d\xi} \exp\left\{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}\right\}dX, \tag{31.20}$$

причем интегрирование распространено по слою в фазовом пространстве между поверхностями $\Xi(X) = \xi$ и $\Xi(X) = \xi + d\xi$.

Как вытекает из (31.13), (31.14) и (31.18),

$$\Psi(a) = \psi(\xi) - \xi\psi_\xi(\xi) = -\Theta\ln\int\exp\left\{-\frac{H(X) + a\Xi(X)}{\Theta}\right\}dX =$$

$$= -\Theta\ln\exp\left\{-\frac{\Psi_0}{\Theta}\right\}\int\limits_{\xi_1}^{\xi_2}\exp\left\{-\frac{a\sigma}{\Theta}\right\}w(\sigma)\,d\sigma, \tag{31.21}$$

где ξ_1 и ξ_2 — пределы изменения величины ξ, обозначенной под знаком последнего интеграла через $\sigma = \Xi(X)$. Отсюда

$$\int\limits_{\xi_1}^{\xi^2}\exp\left\{-\frac{a\sigma}{\Theta}\right\}w(\sigma)\,d\sigma = \exp\left\{\frac{\Psi_0 - \psi(\xi) + \xi\psi_\xi}{\Theta}\right\}. \tag{31.22}$$

Задача нахождения вероятности $w(\xi)$ сводится, таким образом, к решению интегрального уравнения (31.22). При этом нужно иметь в виду, что свободная энергия пропорциональна числу частиц в системе N.

Для системы, состоящей из большого числа частиц, мы должны решить это интегральное уравнение для предельного случая $N \to \infty$. Поэтому положим

$$\frac{\psi(\xi)}{\Theta} = N\omega(\xi)$$

и заметим еще, что, как видно из выведенного нами выражения (31.17),

средний квадрат флуктуации обратно пропорционален N:

$$\overline{(\xi-\xi_0)^2}=\frac{\Theta}{(\partial^2\psi/\partial\xi^2)_0}=\frac{1}{N\omega^0_{\xi\xi}}.$$

Отсюда вытекает, что средний квадрат величины $(\xi-\xi_0)/N^{1/2}$ не зависит от N. Естественно ожидать, что и закон распределения для этой величины в пределе $N\to\infty$ не будет зависеть от N. Заменим поэтому под интегралом переменную σ на переменную τ:

$$\tau=N^{1/2}(\sigma-\xi_0)$$

и положим

$$w(\sigma)\,d\sigma=v(\tau)\,d\tau.$$

Умножив (31.22) на $\exp\left\{-\frac{\xi_0}{\Theta}\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right\}$ и сделав замену переменной интегрирования, получим

$$\int\limits_{N^{1/2}(\xi_1-\xi_0)}^{N^{1/2}(\xi_2-\xi_0)}\exp\left\{-\frac{a\tau}{\Theta N^{1/2}}\right\}v(\tau)\,d\tau=e^{NF(\xi)},$$

где

$$F(\xi)=\frac{\psi_0-\psi+(\xi-\xi_0)\psi_\xi}{N\Theta}=\omega_0-\omega(\xi)+(\xi-\xi_0)\omega_\xi(\xi),$$

а аргумент $F(\xi)$ связан с входящей под интегралом в показателе величиной a соотношением

$$a=-\psi_\xi(\xi)=-N\Theta\omega_\xi.$$

Сделав замену переменной

$$a/\Theta N^{1/2}=\alpha,$$

мы устраним N в показателе. Тогда интегральное уравнение будет иметь следующий вид:

$$\int\limits_{N^{1/2}(\xi_1-\xi_0)}^{N^{1/2}(\xi_2-\xi_0)}e^{-\alpha\tau}v(\tau)\,d\tau=e^{NF(\xi)},\tag{31.23}$$

а ξ связано с α так:

$$\alpha=-N^{1/2}\omega_\xi.$$

При заданном α и $N\to\infty$ получим

$$\omega_\xi=\omega^0_\xi+(\xi-\xi_0)\,\omega^0_{\xi\xi}+\ldots=-\alpha/N^{1/2},$$

и так как $\omega^0_\xi=0$, то

$$\xi-\xi_0=-\alpha/N^{1/2}\omega^0_{\xi\xi}.\tag{31.24}$$

Поэтому, учитывая, что

$$F_0=0,\quad F^0_\xi=0,\quad F^0_{\xi\xi}=\omega^0_{\xi\xi},$$

при $N\to\infty$ имеем

$$NF(\xi)=\frac{(\xi-\xi_0)^2}{2}N\omega^0_{\xi\xi}+O\left(N(\xi-\xi_0)^3\right).$$

Подставив сюда (31.24), получим

$$NF(\xi) = \frac{\alpha^2}{2\omega^0_{\xi\xi}} + O\left(\frac{1}{N^{1/2}}\right). \tag{31.25}$$

Вносим (31.25) в (31.23) и переходим к пределу; при этом пределы интегрирования стремятся к $-\infty$ и $+\infty$, и мы получаем интегральное уравнение для предельного закона распределения $v(\tau)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\tau} v(\tau)\, d\tau = \exp\{\alpha^2/2\omega^0_{\xi\xi}\}. \tag{31.26}$$

Решение этого интегрального уравнения, как легко убедиться подстановкой, равно

$$v(\tau) = \sqrt{\omega^0_{\xi\xi}/2\pi}\exp\{-\tau^2\omega^0_{\xi\xi}/2\}.$$

Заметим, что из общей теории интегральных уравнений этого типа*) легко доказать, что это решение единственное. Переходя к переменной ξ, полагая $\tau = N^{1/2}(\xi - \xi_0)$ и заменяя $\omega^0_{\xi\xi}$ на $\psi^0_{\xi\xi}/N\Theta$, а $v(\tau)d\tau$ на $w(\xi)d\xi$, получим для плотности вероятности

$$w(\xi) = \sqrt{\psi^0_{\xi\xi}/2\pi\Theta}\exp\{-(\xi-\xi_0)^2\psi^0_{\xi\xi}/2\Theta\}. \tag{31.27}$$

Эта формула и выражает принцип Больцмана. Наш вывод показывает, что он справедлив в случае, когда распределение вероятности гауссовское и когда в выражении для вероятности $\exp\{-(\psi-\psi_0)/\Theta\}$ входящую в показатель свободную энергию можно разложить в ряд по степеням $\xi - \xi_0$ и ограничиться членами второй степени.

Изложенные выводы легко могут быть обобщены на случай нескольких параметров. Свободная энергия в состоянии, когда параметры имеют значения $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$, равна

$$\psi = \Psi - \sum_{i=1}^{n} a_i \frac{\partial\Psi}{\partial a_i},$$

где

$$\Psi = -\Theta \ln \int \exp\left\{-\frac{H(X) + \sum a_i \Xi_i(X)}{\Theta}\right\} dX,$$

причем связь $a_1, a_2, \ldots, a_n$ с $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ дается равенством

$$\xi_i = \int \Xi_i(X) \exp\left\{\frac{\Psi - H(X) - \sum a_i \Xi_i(X)}{\Theta}\right\} dX,$$

а для вероятности состояния и средних значений $\overline{\xi_i\xi_k}$ получаются соотношения (30.3) и (30.6).

При применении принципа Больцмана нужно иметь в виду, что если нас интересует флуктуация какого-нибудь определенного параметра, то в выражении для ψ остальные параметры нужно положить равными их равновесным значениям. Покажем, что это условие (в сущности, содержащееся в данном выше определении ψ) действительно выполняется в случае, когда распределение — гауссовское. Ограничимся случаем двух пара-

*) См., например: *Мюнтц Г. М.* Интегральные уравнения.— М.: ОНТИ, 1934, гл. V, § 20.

метров, ξ и η, и будем считать, что они выбраны так, что значения их $\xi = 0$, $\eta = 0$ соответствуют равновесию.

Вероятность состояния $(\xi, \xi + d\xi; \eta, \eta + d\eta)$ равна

$$w(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = Ce^{-\psi/\Theta} d\xi\, d\eta, \tag{31.28}$$

где для краткости через ψ обозначаем $\Delta\psi = \psi - \Psi_0$, причем

$$\psi = \frac{1}{2}\left(a_{11}\xi^2 + 2a_{12}\xi\eta + a_{22}\eta^2\right). \tag{31.29}$$

Вероятность того, что ξ имеет определенное значение, а η — любое, может быть получена с помощью формулы, аналогичной (31.28), а именно, эта вероятность равна

$$w^*(\xi)\, d\xi = C^* e^{-\psi^*/\Theta} d\xi, \tag{31.30}$$

причем $\psi^*(\xi)$ равно функции $\psi(\xi, \eta)$, взятой для значения η, соответствующего равновесию, т. е. равно $\psi(\xi, \eta)$, где η исключено с помощью уравнения

$$\partial\psi(\xi, \eta)/\partial\eta = 0.$$

Для доказательства положим

$$\mu = \partial\psi/\partial\eta = a_{12}\xi + a_{22}\eta. \tag{31.31}$$

Заменяя в ψ с помощью последнего соотношения η на μ, получим

$$\psi = \frac{1}{2}\left[\frac{\mu^2}{a_{22}} + \left(a_{11} - \frac{a_{12}^2}{a_{22}}\right)\xi^2\right] = \frac{\mu^2}{2a_{22}} + \psi^*(\xi), \tag{31.32}$$

так как второй член в последнем выражении как раз равен ψ^*, т. е. значению ψ при $\mu = \partial\psi/\partial\eta = 0$. Искомая вероятность равна

$$w^*(\xi)\, d\xi = Cd\xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\psi(\xi,\eta)/\Theta} d\eta. \tag{31.33}$$

Заменяя с помощью (31.31) переменную η на μ и принимая во внимание (31.32), получим

$$w^* d\xi = Cd\xi\, e^{-\psi^*(\xi)/\Theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2/2\Theta a_{22}} \frac{d\mu}{a_{22}} = C^* d\xi\, e^{-\psi^*/\Theta},$$

где $C^* = \sqrt{2\pi\Theta/a_{22}}\, C$, чем и доказывается наше утверждение.

В силу только что доказанного свойства мы получим то же выражение для вероятности, будем ли мы непосредственно применять выражение (31.30) или, исходя из более общего определения состояния системы, пользоваться выражением типа (31.28) и интегрировать его по несущественным для данного вопроса переменным. Это находится в полном согласии с тем, что в термодинамике, говоря о свободной энергии, соответствующей определенным значениям ряда параметров, мы подразумеваем, что прочие, не интересующие нас в данной задаче переменные имеют значения, соответствующие термодинамическому равновесию.

Заметим еще, что выражение (30.3) не меняет своего вида при любых линейных преобразованиях координат. Нужно иметь в виду, что только линейные преобразования и следует рассматривать, поскольку существенно отличной от нуля вероятностью обладают лишь состояния, очень мало отличающиеся от равновесного.

§ 32. Флуктуации плотности и рассеяние света в жидкостях и реальных газах

Мы видели в § 29, что для решения задачи о рассеянии света нужно прежде всего знать выражение для среднего квадрата флуктуации числа частиц $\overline{\Delta n^2}$ в объеме, выделенном в жидкости, размер которого мал по сравнению с длиной волны падающего света (или, что сводится к тому же,— выражение для среднего квадрата флуктуации плотности в этом объеме). Решение задачи о флуктуации плотности, в сущности, содержится в результате, полученном нами в § 27, о флуктуации объема жидкости или газа при заданном внешнем давлении. Действительно, мы можем выделить некоторую массу жидкости и рассматривать ее как систему, разобранную в § 27. Остальную жидкость рассматриваем как груз, оказывающий постоянное давление на выделенную массу. Флуктуацию этого внешнего давления мы можем не рассматривать, так как, применяя принцип Больцмана и интересуясь флуктуацией какого-нибудь параметра (в данном случае плотности выделенной массы жидкости), мы можем прочие внутренние параметры считать имеющими постоянное значение, соответствующее равновесию.

Применяя формулу (27.8), которая теперь дает средний квадрат флуктуации объема выделенной массы m жидкости, получаем

$$\overline{\Delta V^2} = \overline{(V - \bar{V})^2} = \frac{kTV_0}{-v\,\partial p/\partial v}; \tag{32.1}$$

здесь $v = V_0/m$ — удельный объем. Плотность выделенной массы m равна $\rho = m/V$. Средний квадрат ее флуктуации

$$\overline{\Delta\rho^2} = m^2\overline{\left(\Delta\frac{1}{V}\right)^2} = \frac{m^2}{V_0^4}\overline{\Delta V^2} = \frac{\rho^2}{V_0}\frac{kT}{-v\,\partial p/\partial v}. \tag{32.2}$$

Эта формула показывает, что средний квадрат флуктуации плотности обратно пропорционален величине $-v\,\partial p/\partial v$, т. е. прямо пропорционален изотермической сжимаемости $-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$.

Отсюда видно, что, в отличие от идеального газа, в жидкости (а также в сжатом газе, не подчиняющемся уравнению состояния Клапейрона) средний квадрат флуктуации плотности зависит не только от плотности, но и от *температуры*. Флуктуации плотности (а значит, и рассеяние света) становятся очень большими при приближении к *критической точке* данного вещества, так как при этом $\partial p/\partial v$ стремится к нулю. Этим объясняется очень сильное рассеяние света веществом, находящимся в состоянии, близком к критическому,— так называемая «критическая опалесценция». Это явление было открыто задолго до развития Смолуховским и Эйнштейном теории флуктуаций, но причина его была неясна вплоть до появления их работ.

Интенсивность света, рассеянного в жидкости, мы получим, применяя формулу (29.17). Как мы видели, однако, для ее применимости необходимо, чтобы флуктуации плотности в разных объемах были *статистически независимы* между собой, именно, необходимо, чтобы удовлетворялось равенство $\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2}=0$. Покажем, что для жидкости это действительно имеет место, для чего воспользуемся принципом Больцмана в том виде, как он был сформулирован в § 30. Действительно, свободная энергия жидкости равна сумме свободных энергий ее частей, каждая из которых зависит от плотности этой части. Отсюда, в силу сказанного в § 30, вытекает независимость флуктуаций плотности в двух разных объемах, а значит, равенство $\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2}=0$.

Покажем еще, что применение принципа Больцмана дает сразу полное решение задачи. Выделим в жидкости две малые части заданных масс m_1 и m_2. Массу остальной части жидкости обозначим через m_3. В качестве переменных ξ_1, ξ_2 возьмем удельные объемы v_1, v_2 этих двух выделенных частей. Так как объем жидкости мы считаем постоянным, то, обозначая через v_3 удельный объем остальной массы жидкости m_3, имеем условие

$$m_1v_1+m_2v_2+m_3v_3=\text{const}. \tag{32.3}$$

Обозначим свободную энергию единицы массы через $f(v_i)$, тогда свободная энергия всей жидкости будет равна

$$\psi=m_1f(v_1)+m_2f(v_2)+m_3f(v_3). \tag{32.4}$$

Разложим эту функцию в ряд, приняв во внимание, что при равновесии удельные объемы постоянны ($v_1=v_2=v_3=v$). Если учесть (32.3), то видно, что члены первого порядка по отношению к Δv_1, Δv_2, Δv_3 обращаются в нуль, как это и должно быть. Члены второго порядка дают

$$\Delta\psi=\frac{1}{2}\frac{\partial^2 f(v)}{\partial v^2}\left(m_1\Delta v_1^2+m_2\Delta v_2^2+m_3\Delta v_3^2\right); \tag{32.5}$$

стоящие здесь производные берутся для значения удельного объема, равного $v_i=v$,— для равновесного состояния. В силу (32.3)

$$\Delta v_3=-\frac{m_1\Delta v_1+m_2\Delta v_2}{m_3}.$$

Так как m_1/m_3 и m_2/m_3 очень малы по сравнению с единицей, то, следовательно, член $m_3\Delta v^2$ очень мал по сравнению с двумя первыми членами в скобках в (32.5) и им можно пренебречь.

Учитывая, что

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v}=-p,\qquad \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}=-\frac{\partial p}{\partial v},$$

получим

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)\left(m_1\Delta v_1^2 + m_2\Delta v_2^2\right). \tag{32.6}$$

Отсюда видно, что $\Delta\psi$ не содержит члена с произведением $\Delta v_1\Delta v_2$. Поэтому, пользуясь равенством (32.5), находим

$$\overline{\Delta v_1\Delta v_2} = 0, \tag{32.7}$$

$$\overline{\Delta v_i^2} = \frac{kT}{m_i\left(-\partial p/\partial v\right)}, \quad i = 1, 2. \tag{32.8}$$

Равенство (32.7) показывает, что флуктуации удельного объема, а значит, и пропорциональные им флуктуации плотности в разных объемах *некогерентны* между собой, и, следовательно, выражение (29.17) применимо для интенсивности рассеянного света. Равенство (32.8) дает выражение для $\overline{\Delta\rho^2}$, а именно, $\overline{\Delta\rho^2} = \overline{\Delta v^2}/v^4$, совпадающее с полученными прежде (32.2). Для величины, входящей в (29.17), получаем

$$\frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\bar{\rho}^2}\,dV = \frac{kT}{-v\,\partial p/\partial v}$$

и для интенсивности рассеянного света имеем

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4\sin^2\vartheta}{(4\pi c^2 r)^2}\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2\frac{kT}{-v\,\partial p/\partial v}V, \tag{32.9}$$

где V — весь рассеивающий объем.

Выражение, дающее интенсивность молекулярно рассеянного света, находится в удовлетворительном согласии с опытом. Впрочем, здесь (так же как и для газов) необходимо, кроме влияния флуктуаций плотности, учитываемого этим выражением, учесть также другие причины рассеяния света, в частности, необходимо учесть *флуктуации анизотропии*, т. е. возникновение отдельных неизотропных областей в жидкости в том случае, когда ее молекулы не обладают шаровой симметрией. Это обстоятельство ведет к частичной *деполяризации* рассеянного света и к увеличению его интенсивности. Для жидкостей учет этих причин рассеяния может быть проведен гораздо менее надежно, чем для газов. Согласие теории с опытом здесь не такое хорошее, как для газов.

При выводе мы предполагали, что свободная энергия жидкости аддитивно складывается из свободных энергий ее частей, находящихся в объемах v_1, v_2, ... Это значит, что мы пренебрегали свободной энергией, соответствующей взаимодействию частиц, находящихся в разных объемах (и притом даже тогда, когда два объема находятся рядом), по сравнению с энергией взаимодействия частиц внутри одного и того же объема. Это, действительно, допустимо, так как наши объемы v_1, v_2, ... должны быть лишь

очень малы по сравнению с длиной волны видимого света ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ см), а радиус сил взаимодействия частиц (порядка 10^{-7} см) очень мал по сравнению с этой длиной волны. Поэтому если объемы выбрать так, чтобы они были очень велики по сравнению с радиусом действия, то это пренебрежение допустимо.

Пренебрегать взаимной свободной энергией *уже нельзя*, если основные учтенные члены в $\Delta\psi$ *обращаются в нуль*. Так как они пропорциональны dp/dv, то это имеет место в критической точке, где формула (32.9) в силу сказанного *неприменима*. Неприменимость ее непосредственно вблизи критической точки (практически в интервале температур 1—2 К), впрочем, видна уже из того, что из нее вытекает для этой точки нелепый результат — бесконечная интенсивность рассеянного света *).

В обычных случаях флуктуации показателя преломления, вызванные флуктуациями температур, очень малы по сравнению с вызванными флуктуациями плотности.

§ 33. Вычисление флуктуаций величин, рассматриваемых как функции положения в пространстве

Мы уже видели, что при решении многих задач теории флуктуаций нас интересуют флуктуации той или иной величины (например, плотности, концентрации, меняющихся в пространстве). В этих случаях вопрос о вероятности определенной флуктуации сводится к вероятности определенного распределения этих величин в *пространстве*. Иначе говоря, он сводится к вопросу о вероятности того или иного вида функции, дающей зависимость рассматриваемой величины от координат. Поэтому желательно дать общие приемы решения задач этого типа.

Мы разберем здесь этот вопрос **), ограничиваясь случаем гауссовского распределения, которое, как мы знаем, только и важно для теории флуктуаций, и не будем касаться математической стороны дела.

Предполагаем, что дело идет об определении вероятности одной функции ξ от координат в пространстве любого числа измерений. Обобщение на случай многих функций не представляет затруднений. Область изменения координат $\mathfrak{a}$ разбиваем на любое число перекрывающихся или неперекрывающихся подобластей $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \ldots, \mathfrak{b}_n$. Объемы (площади в случае двух измерений) их обозначаем через $V_1, V_2, \ldots, V_n$. Пусть $\xi_k = \bar{\xi}(\mathfrak{b}_k)$ — среднее значение величины в подобласти (например, средняя плотность или

*) Еще в своей основной работе (Ann. d. Phys., 1900, v. 25, p. 190 и 205) Смолуховский, не учитывая взаимодействия между разными объемами, пытался в критической точке, для которой квадратичные члены равны нулю, учитывать член четвертого порядка в разложении $\Delta\psi$. Это, как мы видели, лежит вне границ применимости принципа Больцмана. Действительно, можно показать, что тогда мы приходим к внутренне противоречивому выражению для вероятности, ведущему также к нелепому результату: интенсивность света, рассеянного объемом, пропорциональна не этому объему V, а $V^{3/2}$. Теория флуктуаций и рассеяния света для состояний, очень близких к критическому, свободная от этих недостатков, основанная на учете взаимодействия, дана Орнстейном и Цернике.

**) Более подробное изложение см. в работе: *Leontowitsch M. A.* Sow. Phys., 1933, v. 3, p. 35. Там сделана попытка применения к этим вопросам понятия *аддитивной функции области*.

концентрация; здесь «среднее» понимается, разумеется, не в смысле математического ожидания). Будем говорить, что $\xi(\mathfrak{b}_k)$ дает значение функции ξ в подобласти $\mathfrak{b}_k$. При нижеизложенных выводах объемы V_k могут быть как угодно малы. Мы отвлекаемся от тех физических ограничений на их величину, которые связаны с молекулярной структурой. Будем считать, что распределение вероятности функции ξ задано, если дана вероятность значений ξ_k для любого разбиения области $\mathfrak{b}$ на любое число частей $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \ldots, \mathfrak{b}_n$. Поскольку мы рассматриваем только гауссовские распределения, вероятность эта может быть написана в виде

$$w(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n)\,d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n = [D/(2\pi)^n]^{-1/2} e^{-Q} d\xi_1 d\xi_2 \ldots d\xi_n, \qquad (33.1)$$

где

$$2Q = \sum_{k,l=1}^{n} q_{kl}\xi_k\xi_l, \qquad D = \mathrm{Det}\,(q_{kl}). \qquad (33.2)$$

Мы предполагаем здесь, что средние $\overline{\xi_k}$ от ξ_k равны нулю. Заметим, что $Q = \Delta\psi/\Theta$, где $\Delta\psi$ — свободная энергия при данных $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$.

Чтобы такое определение вероятности имело смысл, в частности, чтобы для него была справедлива теорема сложения вероятностей, выражение (33.1) должно удовлетворять известным условиям, которые мы получим, рассматривая средние значения $p_{kl} = \overline{\xi_k\xi_l}$ (как мы знаем, задание их вполне определяет гауссовское распределение). Эти величины просто связаны с q_{kl}, и при помощи (30.7) мы найдем

$$\sum_{\alpha} q_{k\alpha}p_{\alpha j} = \delta_{kj}. \qquad (33.3)$$

Величины $p_{kl} = \overline{\xi(\mathfrak{b}_k)\,\xi(\mathfrak{b}_l)}$ (причем $p_{kl} = p_{lk}$) зависят, очевидно, от формы, положения и размера двух областей $\mathfrak{b}_k$ и $\mathfrak{b}_l$, так что можно написать $p_{kl} = p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_l)$.

Допустим, что мы разделяем область $\mathfrak{b}_l$ на две какие-нибудь части $\mathfrak{b}_a$ и $\mathfrak{b}_b$, так что $\mathfrak{b}_l = \mathfrak{b}_a + \mathfrak{b}_b$. Тогда в силу того, что $\xi(\mathfrak{b}_l)$ — среднее значение ξ в этой области, должно быть

$$\xi(\mathfrak{b}_l) = \xi(\mathfrak{b}_a)\frac{V_a}{V_l} + \xi(\mathfrak{b}_b)\frac{V_b}{V_l}$$

и, следовательно,

$$p_{kl} = p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_a + \mathfrak{b}_b) = \overline{\xi(\mathfrak{b}_k)\,\xi(\mathfrak{b}_a)}\frac{V_a}{V_l} + \overline{\xi(\mathfrak{b}_k)\,\xi(\mathfrak{b}_a)}\frac{V_b}{V_l},$$

или

$$p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_a + \mathfrak{b}_b) = p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_a)\frac{V_a}{V_a + V_b} + p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_b)\frac{V_b}{V_a + V_b}.$$

Это и есть условие, которому должно удовлетворять $p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_l)$. Очевидно, такое же условие должно быть выполнено и для зависимости $p(\mathfrak{b}_k, \mathfrak{b}_l)$ от первого аргумента $\mathfrak{b}_k$. Условия эти будут выполнены, если положить

$$p(\mathfrak{b}, \mathfrak{b}') = \frac{1}{VV'}\int\int_{\mathfrak{b}\mathfrak{b}'} p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\,dVdV', \qquad (33.4)$$

где $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — функция двух точек $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$. Заметим, что если в качестве $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ взять «функции», подобные функции Дирака $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, то (33.4) дает общее решение задачи.

Функция $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ является некоторой характеристикой связи флуктуаций разных объемов. Если точки $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ не совпадают, то можно было бы

перейти к пределу $\mathfrak{b} \to 0$, $\mathfrak{b}' \to 0$; тогда

$$p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{\xi(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}')}.$$

Нужно, однако, иметь в виду, что если точки $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ совпадают, то эта формула, вообще говоря, теряет смысл, поскольку, как мы увидим ниже, при $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ функция $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ может обращаться в бесконечность. Поэтому говорить о среднем квадрате флуктуации в точке нельзя, его можно рассматривать только для некоторого *объема* и в этом случае можно пользоваться формулой (33.4).

Гауссовское распределение (33.1) полностью определяется функцией $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, так как, зная ее, можно найти p_{kl} для любых $\mathfrak{b}_k$ и $\mathfrak{b}_l$ и, следовательно, с помощью (33.3) все q_{kl}. Если флуктуации в любых неперекрывающихся объемах статистически независимы между собой, то для двух таких объемов $\mathfrak{b}_k$ и $\mathfrak{b}_l$ функция $p_{kl} = 0$. Этот предельный случай получим, если положим $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = p(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, где $p(\mathbf{r})$ — любая положительная функция, а $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — символ Дирака. Если объемы областей $\mathfrak{b}_1, \mathfrak{b}_2, \ldots, \mathfrak{b}_n$ (предположим теперь, что они не перекрываются и заполняют всю область $\mathfrak{a}$) безгранично уменьшаются, а число их n безгранично растет, то квадратичная форма Q переходит в некоторое предельное выражение. В теории флуктуаций это предельное выражение и является заданным, оно равно значению $\Delta\psi/\Theta$ для данного вида распределения величины ξ в пространстве для данной функции $\xi(\mathbf{r})$. В большинстве случаев его можно представить в виде

$$2Q = \int_{\mathfrak{a}} F[\xi, \xi]\, dV, \tag{33.5}$$

где $F[\xi, \xi]$ — дифференциальная квадратичная форма.

Обозначим через $F[\eta, \xi]$ соответствующую ей симметрическую билинейную форму. Мы покажем сейчас, что если $F[\xi, \xi]$ задана, то можно определить $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, а следовательно, задание $F[\xi, \xi]$ достаточно для полного определения вероятности функции ξ. Заметим прежде всего, что путем интегрирования по частям (так же, как это делается при выводе уравнения Эйлера — Лангража в вариационном исчислении*)) $\int F[\eta, \xi]\, dV$ можно представить в виде

$$2\int_{\mathfrak{a}} F[\eta, \xi]\, dV = -\int_{\mathfrak{a}} \eta L[\xi]\, dV + \int \eta N[\xi]\, ds. \tag{33.6}$$

Второй интеграл распространяется по поверхности области $\mathfrak{a}$. Выражение $L[\xi]$ представляет собой линейный дифференциальный оператор Эйлера — Лагранжа, соответствующий форме $F[\xi, \xi]$; $N(\xi)$ — оператор соответствующих «естественных» граничных условий.

Мы покажем, что $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ представляет собой *функцию Грина***) дифференциального оператора $L(\xi)$ при граничных условиях $N[\xi] = 0$. Для доказательства заметим, что соотношение (33.3), связывающее q_{kl} и p_{kl}, можно сформулировать в несколько ином виде следующим образом. Если в билинейной форме

$$2Q(\eta, \xi) = \sum_{k,l} q_{ki}\eta_k\xi_l$$

переменные ξ_l заменить при помощи подстановки на $\xi_l = \sum_{\nu} p_{l\nu}\zeta_\nu$, то

*) См., например: *Курант Р., Гильберт Д.* Методы математической физики.— 3-е изд.— М.: Гостехиздат, 1951, т. 1, гл. IV, § 3.

**) Там же, гл. V, § 10.

в силу (33.3) она приобретает вид

$$2Q = \sum_{\nu} \xi_\nu \zeta_\nu.$$

Это соотношение должно сохраняться и в пределе при $V_k \to 0$, $V_l \to \infty$, поэтому выражение (33.6) должно при замене

$$\xi(\mathbf{r}) = \int_a p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \zeta(\mathbf{r}')\, dV' \tag{33.7}$$

перейти в

$$\int_a \xi(\mathbf{r})\, \xi(\mathbf{r})\, dV. \tag{33.8}$$

Но если $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — функция Грина, то в силу ее свойства *) из (33.7) вытекает $L[\xi(\mathbf{r})] = -\zeta(\mathbf{r})$ и $N[\xi] = 0$ (на границе области). Поэтому из (33.6) получаем требуемое соотношение. Заметим, что если, как это часто бывает, влияние границ тела не представляет интереса, то в этих случаях в качестве $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ можно брать функцию Грина оператора $L[\xi]$ для бесконечной области.

Полученный результат позволяет дать следующее толкование (подобное данному в § 16) величине p_{kl} в случае, если ξ представляет собой функцию, характеризующую конфигурацию тела (например, компонента смещения частиц в твердом теле).

Статические условия равновесия в случае, если на тело в «направлении» параметра ξ действует сила, которая (на единицу объема) равна $K(\mathbf{r})$, получаются из вариационного условия (минимум свободной энергии):

$$\delta\psi - \int K(\mathbf{r})\, \delta\xi(\mathbf{r})\, dV = \Theta \int \delta F[\xi, \xi]\, dV - \int K(\mathbf{r})\, \delta\xi(\mathbf{r})\, dV = 0$$

и имеют вид

$$L[\xi] = -\Theta K(\mathbf{r}).$$

Поэтому, принимая во внимание механический смысл функции Грина дифференциального оператора $L[\xi]$, можем сформулировать такое положение.

Функция $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, определяющая $\overline{\xi_k \xi_l}$, равна статическому значению ξ в точке $\mathbf{r}$, если в точке $\mathbf{r}'$ в направлении параметра ξ действует сосредоточенная сила, равная $\Theta = kT$.

Зная функцию $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, можно найти средние значения квадратов и произведений любых величин, получающихся из $\xi(\mathbf{r})$ путем линейных операций.

Мы дадим здесь вычисление только выражений, определяющих интенсивность света, рассеянного рассматриваемым телом и вызванного наличием флуктуаций в нем. Если флуктуации в разных объемах тела (малых по сравнению с длиной волны света) статистически независимы между собой, то, как мы видели в § 29, интенсивность рассеянного света пропорциональна среднему квадрату флуктуации. Вообще же говоря, это не так. В общем случае амплитуда электрического вектора света, рассеянного объемом V на очень большом расстоянии от него, получается путем интегрирования выражения (29.10) по всему рассеивающему объему с учетом того, что

$$E_0 = \exp\left\{i\omega\left(t - \frac{z\mu}{c}\right)\right\}.$$

*) Если $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — функция Грина оператора $L(\xi)$, то функция $\xi(\mathbf{r}) = \int p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \zeta(\mathbf{r})\, dV'$ — решения уравнения с правой частью $L[\xi] = -\zeta$ при граничных условиях $N[\xi] = 0$.

Обозначая расстояние от dV до точки наблюдения [обозначенное ранее в (29.10) буквой r] через R, найдем

$$E_1 = A \int_V \Delta\varepsilon \exp\left\{-\frac{i\omega\mu}{c}(R+z)\right\} dV,$$

где $A = \dfrac{\omega^2 \sin\vartheta}{4\pi c^2 R_0} e^{i\omega t}$, а R_0 — расстояние от некоторой средней точки 0 объема V. Если расстояние R очень велико, то его можно разложить в ряд по координатам элемента dV, определяемого радиус-вектором $\mathbf{r}$, так что

$$R = R_0 - (\mathbf{s}_1, \mathbf{r}),$$

где $\mathbf{s}_1$ — единичный вектор направления рассеяния. Учитывая еще, что

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}\xi(\mathbf{r}),$$

получим

$$E_1 = A\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}\int_V \xi(\mathbf{r})\, e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})} dV. \tag{33.9}$$

Здесь вектор $\mathbf{s} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$, где $\mathbf{k}_0$ — волновой вектор падающего и $\mathbf{k}_1$ — рассеянного света, так что $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$, а $\mathbf{r}$ обозначает радиус-вектор, проведенный из начала помещенного в произвольной точке 0 объема V. Интенсивность рассеянного света пропорциональна среднему квадрату модуля этой величины, т. е. пропорциональна величине

$$a = \overline{\int_V \xi(\mathbf{r})\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r})} dV \int_{V'} \xi(\mathbf{r}')\, e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r}')} dV'} = \int_V \int_{V'} \overline{\xi(\mathbf{r})\,\xi(\mathbf{r}')} e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')} dV dV' =$$

$$= \int_V \int_{V'} p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')} dV\, dV'. \tag{33.10}$$

Таким образом, принимая интенсивность падающего света за единицу, для интенсивности рассеянного света получим

$$I_1 = A^2\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi}\right)^2 a.$$

Значение интеграла легко найти. Заметим прежде всего, что в случае однородного и изотропного тела функция $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ зависит только от расстояния $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ между точками $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$, так что $p = p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. В выражении для a внутреннее интегрирование можно распространить по бесконечному пространству и написать (33.9) в виде

$$a = \int_V dV \int_{-\infty}^{+\infty} p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')} dV'.$$

Величина $\int p e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')} dV' = C$, очевидно, не зависит от V. Тогда, выполняя интегрирование по dV, имеем

$$a = VC,$$

причем

$$C = \int p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\, e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r}-\mathbf{r}')} dV' = e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r})} u(\mathbf{r}), \tag{33.11}$$

если

$$u(r) = \int p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\, e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r}')} dV',$$

Однако ввиду того, что $p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ — функция Грина (для бесконечной области), $u(r)$ представляет собой решение уравнения

$$L[u] = -e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})},$$

Но в силу (33.11)

$$u = Ce^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r}')},$$

откуда

$$CL[e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}] = -e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}$$

и

$$a = VC = -\frac{V}{e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r})} L[e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}]}. \tag{33.12}$$

§ 34. Применение к теории рассеяния света

Как уже было указано в § 32, изложенная там теория флуктуаций плотности и вытекающие из нее следствия относительно рассеяния света не годятся для жидкости в состояниях, очень близких к критическому. Орнстейн и Цернике*) обобщили теорию таким образом, чтобы она была применима и для критического состояния. При этом они отказываются от прежнего допущения статистической независимости флуктуаций в разных объемах внутри жидкости и допускают, что между этими флуктуациями имеется *статистическая зависимость*. Она убывает вместе с уменьшением расстояния между объемами, так что флуктуации в удаленных объемах статистически независимы между собой.

Связь между флуктуациями в близких объемах внутри жидкости обусловливается силами молекулярного взаимодействия; однако она может простираться на расстояние значительно большее, чем радиус взаимодействия, так как может осуществляться не непосредственно, а через посредство молекул, находящихся в промежуточных объемах. Влияние этих взаимодействий должно особенно сказаться вблизи критической точки, так как в этом случае благодаря тому, что сжимаемость $-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$ очень велика, уже малые силы могут вызвать большое изменение плотности (см. выражение (32.6) для свободной энергии $\Delta\psi$, из которого видно, что при большом $\partial v/\partial p$ работа, необходимая для того, чтобы вызвать данное изменение плотности, очень мала).

Как мы видели в § 33, статистическую связь флуктуаций и ее зависимость от расстояния можно характеризовать заданием функции двух точек $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, которая в данном случае зависит только от их расстояния $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, т. е. $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = p(R)$. Теория Орнстейна и Цернике соответствует функции $p(R)$ следующего вида:

$$p(R) = \frac{kT}{4\pi\gamma^2}\frac{e^{-\chi R}}{R}, \qquad \chi^2 = \left[\left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)\gamma^2\right]^{-1}, \tag{34.1}$$

где γ — некоторая постоянная, тем бо́льшая, чем на бо́льшие расстояния простирается связь между флуктуациями. С точки зрения методов, изложенных в § 33, этот вид связи является одним из простейших. Его можно

*) *Ornstein L. S., Zernike F.* Phys. Z., 1918, v. 19, p. 134; 1926, v. 27, p. 761. Первоначально работы были напечатаны в журналах: Amst. Acad. 1914, v. 17, p. 793; 1916; v. 18, p. 1520; 1916, v. 19, p. 1312—1321; Archives Neerlandasies, Serie III A, v. IV, p. 74.

получить, допустив, что свободная энергия единицы объема равна

$$\Delta\psi = \Theta F(\sigma, \sigma) = \frac{1}{2}\left[\left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)\sigma^2 + \gamma^2(\nabla\sigma)^2\right]; \tag{34.2}$$

это значит, что она зависит не только от относительного уплотнения $\sigma = \Delta\rho/\rho$, но и от его градиента.

Первый член здесь, очевидно, совпадает с выражением (32.5). Соответствующее (34.2) линейное дифференциальное выражение, как легко убедиться, имеет вид

$$L[\sigma] = \frac{1}{kT}\left[\gamma^2\nabla^2\sigma - \left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)\sigma\right]. \tag{34.3}$$

Выражение (34.1) является его функцией Грина для бесконечной области. Действительно, (34.1) удовлетворяет дифференциальному уравнению $L[p] = 0$, стремится к нулю при $R \to \infty$ и имеет особую точку должного типа при $R = 0$.

Дадим еще выражение для интенсивности рассеянного света. Для этого воспользуемся формулами (33.11), (33.12). В нашем случае

$$L[e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}] = -\frac{1}{kT}\left[\gamma^2 s^2 + \left(-v\frac{\partial p}{\partial v}\right)\right]e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})},$$

поэтому

$$a = -\frac{V}{e^{i(\mathbf{s},\mathbf{r})}L[e^{-i(\mathbf{s},\mathbf{r})}]} = \frac{kTV}{-v\dfrac{\partial p}{\partial v} + s^2\gamma^2}. \tag{34.4}$$

Но $s^2 = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0)^2 = k_1^2 + k_0^2 - 2(\mathbf{k}_1\mathbf{k}_0)$, и так как $k_1 = k_0 = \omega\mu/c$, а угол между $\mathbf{k}_0$ и $\mathbf{k}_1$ равен углу Θ между падающим и рассеянным лучами, то

$$s^2 = 4\left(\frac{\mu\omega}{c}\right)^2 \sin^2\frac{\Theta}{2}.$$

Отсюда

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2\vartheta\, kTV\left(\rho\dfrac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2}{(4\pi c^2 R_0)^2\left[\left(-v\dfrac{\partial p}{\partial v}\right) + 4\gamma^2\left(\dfrac{\mu\omega}{c}\right)^2\sin^2\dfrac{\Theta}{2}\right]}. \tag{34.5}$$

Вдали от критической точки $v\,\partial p/\partial v$ велико по сравнению со вторым членом в знаменателе, которым можно пренебречь. Мы получим обычную формулу Эйнштейна для интенсивности рассеянного света (32.9). Вблизи критической точки $v\,\partial p/\partial v$ мало, и вторым членом знаменателя пренебречь уже нельзя. Тогда, как показывает формула (34.5), по теории Орнстейна и Цернике зависимости и от направления, и от частоты должны быть уже иными, в частности, интенсивность пропорциональна не четвертой степени частоты, а изменение ее с частотой — более медленное.

В качестве второго примера рассмотрим флуктуации поверхности жидкости*), т. е. те отклонения свободной границы жидкости, находящейся под действием силы тяжести, от плоскости, которые возникают благодаря тепловому движению. Обозначим через $\zeta(x, y)$ вертикальную координату поверхности, отсчитываемую от горизонтальной плоскости $z = 0$, представляющей средний уровень поверхности жидкости.

Свободная энергия $\Delta\psi$ складывается из свободной энергии поверхностного натяжения, пропорциональной увеличению поверхности при флуктуа-

*) См.: *Мандельштам Л. И.* Полн. собр. трудов.— М.: Изд-во АН СССР, 1948, т. I, с. 246.

циях и равной

$$\gamma \Delta S =$$

$$= \gamma \iint dx\,dy\left[\sqrt{1+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2}-1\right] \approx \frac{\gamma}{2}\iint\left[\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2\right]dxdy$$

(γ — поверхностное натяжение жидкости), и из потенциальной энергии силы тяжести, равной $\frac{g\rho}{2}\iint\zeta^2 dxdy$. Таким образом,

$$Q=\frac{1}{2kT}\iint\left\{\gamma\left[\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2\right]+g\rho\zeta^2\right\}dxdy.$$

Соответствующие линейные операторы $L[\zeta]$ и $N[\zeta]$ имеют вид *)

$$L[\zeta]=\frac{1}{kT}\left\{\gamma\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right)-g\rho\zeta\right\},\quad N[\zeta]=\frac{\gamma}{kT}\frac{\partial\zeta}{\partial n},$$

где n — нормаль контура поверхности.

Поскольку практически влияние границ поверхности здесь, как и в других подобных вопросах, несущественно, вместо функции Грина для заданной области при граничных условиях $\partial\zeta/\partial n = 0$ можно взять функцию Грина для бесконечной области. В нашем случае ее можно найти по общим правилам; она равна

$$p(x, y; x', y')=\frac{ikT}{4\gamma}H_0^{(1)}\left(i\sqrt{\frac{g\rho}{\gamma}}\,r\right),$$

где r — расстояние между точками (x, y) и (x', y'), $H_0^{(1)}$ — функция Ганкеля. Функция $p(r)$ дает воронкообразную форму поверхности жидкости в случае, когда в точке (x', y') действует сосредоточенная вертикальная сила, равная kT. Очевидно, флуктуации для разных участков поверхности не независимы между собой.

Интенсивность света, рассеянного поверхностью жидкости, дается формулой, аналогичной (33.12). Поступая подобно тому, как в случае, разобранном выше, найдем, что интенсивность пропорциональна $\omega^4\frac{kTs}{g\rho+s^2\gamma}$, причем, так же как и выше, s пропорционально ω и зависит от угла рассеяния. При обыкновенных условиях первым членом в знаменателе можно пренебречь, и интенсивность поэтому пропорциональна второй, а не четвертой степени ω.

В заключение заметим еще, что деформационные флуктуации в твердом теле, именно — сдвиги, возникающие в разных его точках, также статистически связаны между собой, и изложенные здесь методы могут быть с успехом применимы и к этому случаю.

---

*) Действительно, применяя преобразование Грина, получим

$$\frac{1}{kT}\iint dxdy\left\{\gamma\left[\frac{\partial\zeta}{\partial x}\frac{\partial\eta}{\partial x}+\frac{\partial\zeta}{\partial y}\frac{\partial\eta}{\partial y}\right]+g\rho\zeta\eta\right\}=$$

$$=\frac{1}{kT}\iint dx\,dy\left\{-\gamma\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right)\eta\right\}+\frac{1}{kT}\int ds\eta\frac{\partial\zeta}{\partial n}=$$

$$=-\iint\eta L[\zeta]\,dx\,dy+\int\eta N(\zeta)\,ds.$$

Глава 4

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ И ЕЕ ПРОСТЕЙШИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

§ 35. Общие положения квантовой статистики равновесных состояний *)

Основные положения *квантовой статистики* основываются на представлениях *квантовой механики*. Им может быть придана формулировка, аналогичная формулировке основных положений классической статистики. Существенное отличие имеется, однако, в том, как в квантовой теории описывается и задается *состояние системы*. В классической статистике состояние системы определялось заданием всех координат и импульсов системы, и нужно было найти выражение для вероятности так определенного состояния. В квантовой же теории такое определение состояния системы невозможно, так как в силу «принципа неопределенности» невозможно точное одновременное задание и координат, и импульсов системы.

В квантовой теории возможны следующие постановки вопроса. Можно, во-первых, ставить вопрос о вероятности состояния системы, задаваемой определенной волновой функцией, которой соответствует некоторый возможный уровень энергии. Во-вторых, можно искать распределение вероятности для координат или распределение вероятности для импульсов системы. В-третьих, можно искать закон распределения для любой физической величины, зависящей от координат и импульсов, или для нескольких таких величин. Эта последняя постановка вопроса — самая общая, первые две — ее частные случаи.

Будем рассматривать систему, помещенную в *термостат*, и дадим для такой системы выражение вероятности ее состояния при термодинамическом равновесии.

Займемся сначала первым из только что поставленных вопросов. Будем предполагать, что энергия нашей системы может принимать *дискретный* ряд возможных значений E_0, E_1, E_2, ... Каждому из них соответствует определенное состояние системы, опи-

*) Мы не претендуем на то, чтобы дать (как это было сделано в классической статистике) логический ход идей, приводящий к формулировке основ квантовой статистики. Эта задача (к тому же еще, на наш взгляд, вообще не разрешенная с достаточной ясностью) потребовала бы углубления в вопросы квантовой механики. Здесь даются только основные формулировки в наиболее удобном для приложений виде. Несколько более подробный разбор читатель найдет, например, в книге: *Иордан П.* Статистическая физика: Пер. с нем.— Харьков, 1935, с. 19 и далее.

сываемое определенной волновой функцией. Мы предполагаем, что значения энергии образуют дискретный ряд потому, что в термодинамике мы рассматриваем *ограниченные в пространстве* системы, а для таких систем это действительно имеет место.

Предположим сначала, что каждому возможному значению энергии соответствует *только одно* состояние, описываемое одной волновой функцией. Другими словами, мы считаем, что каждый из уровней энергии — однократный (или невырожденный). Тогда вероятность состояния с энергией E_s для системы, помещенной в термостат (и, следовательно, неизолированной), дается выражением

$$W_s = e^{(\Psi - E_s)/\Theta}, \tag{35.1}$$

причем Ψ находится из условия нормирования

$$\sum_{s=0}^{\infty} W_s = e^{\Psi/\Theta} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-E_s/\Theta} = 1. \tag{35.2}$$

Вероятность состояния в случае, когда уровни энергии — *кратные* (т. е. определенному значению энергии соответствует несколько состояний системы, несколько независимых волновых функций), может быть отсюда получена, если предположить, что кратность получилась в результате слияния нескольких различных уровней. Вероятность такого кратного состояния равна сумме вероятностей слившихся простых состояний, так что если кратность уровня энергии E_s равна Ω_s, то его вероятность будет

$$W_s = e^{(\Psi - E_s)/\Theta}\, \Omega_s, \tag{35.3}$$

причем Ψ находится из условия

$$\sum_{s=0}^{\infty} e^{(\Psi - E_s)/\Theta}\, \Omega_s = 1.$$

Выражение (35.3) в квантовой статистике заменяет классическое выражение

$$dW(E) = e^{(\Psi - E)/\Theta}\, \Omega(E)\, dE$$

и позволяет решать те же вопросы, что и последнее, в частности, находить средние значения всех величин, имеющих определенные значения в каждом из состояний $E_0, E_1, E_2, \ldots$, например, среднее значение энергии системы.

Закон распределения вероятности для координат мы получим, если примем во внимание известные положения квантовой механики. Если система находится в состоянии, которому соответствует волновая функция $\psi_s(q) = \psi_s(q_1, q_2, \ldots, q_n)$, где энергия имеет точно определенное значение E_s, то вероятность значений координат в пределах q_i, $q_i + dq_i$ равна

$$w_s(q)\, dq = \psi_s^*(q)\, \psi_s(q)\, dq;$$

здесь q обозначает совокупность всех координат q_1, q_2, ..., q_n, а $dq = dq_1 dq_2 \ldots dq_n$.

В более же общем случае, когда состояние с волновой функцией $\psi_s(q)$ имеет некоторую вероятность W_s (а именно этот случай и осуществляется для системы в термостате), вероятность данных значений координат системы равна

$$w(q)\,dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s w_s(q)\,dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s \psi_s^*(q)\,\psi_s(q)\,dq.$$

В нашем случае вероятность W_s имеет значение (35.1). Поэтому мы получаем закон распределения по координатам для системы в термостате в виде

$$w(q)\,dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s w_s(q)\,dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s \psi_s^*(q)\,\psi_s(q)\,dq = \\ = \sum_{s=0}^{\infty} e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \psi_s^*(q)\,\psi_s(q)\,dq. \quad (35.4)$$

Наиболее общая задача — нахождение средних значений (а также закона распределения вероятности) для любой физической величины — также может быть теперь решена, если воспользоваться известными положениями волновой механики. Как известно, в квантовой механике всякой физической величине соответствует *оператор*. В простейших случаях этот оператор находится так, что в классическом выражении этой величины через координаты и импульсы, т. е. в функции $F(q, p)$, p заменяется на $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$, где $\hbar$ обозначает постоянную Планка, деленную на 2π: $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с. Среднее значение некоторой физической величины, которой соответствует оператор $\hat{F}$, в состоянии с волновой функцией ψ_s (как это принимает квантовая механика) равно

$$F_{ss} = \int \psi_s^*(q)\,\hat{F}\psi_s(q)\,dq,$$

где $\hat{F}\psi_s(q)$ обозначает результат действия оператора $\hat{F}$ на функцию $\psi_s(q)$.

Интегрирование распространено здесь по всем возможным значениям координат системы. Учитывая, что вероятность W_s состояния с энергией E_s дается каноническим выражением (35.1), для среднего значения величины F в случае системы в термостате получим

$$\overline{F} = \sum_{s=0}^{\infty} W_s F_{ss} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{(\Psi - E_s)/\Theta} F_{ss}. \quad (35.5)$$

Поскольку эта формула справедлива для любого оператора, она

справедлива, в частности, и для любой степени $\hat{F}$, поэтому из нее может быть получено и выражение для распределения вероятности *любой* физической величины, в том числе для импульсов.

Действительно, вероятность того, что значение некоторой величины L лежит в пределах L' и $L'+dL'$, равна среднему от $F=f(L)$, причем $f(L)=1$, если $L'<L<L'+dL'$, и $f(L)=0$, если L лежит вне этого интервала. Точно так же из (35.5) может быть получен закон распределения для любого числа *коммутирующих между собой* величин.

Как вытекает из изложенного, «система в термостате» не может быть охарактеризована одной определенной волновой функцией, которая позволяла бы находить все относящиеся к этой системе средние значения. Такая система не представляет собой «чистый случай» в квантовомеханическом смысле этого термина, а представляет собой «смесь». Как всегда в подобных случаях в квантовой механике, такая система может быть охарактеризована «статистическим оператором». Для нашего случая таким статистическим оператором является оператор $\hat{R}=e^{(\Psi-\hat{H})/\Theta}$, где $\hat{H}$ — *оператор Гамильтона*. С помощью этого оператора среднее значение любой величины, которой соответствует оператор $\hat{F}$, может быть найдено как диагональная сумма (Sp) произведения операторов $\hat{R}$ и $\hat{F}$ по формуле

$$\overline{F}=\mathrm{Sp}\,(\hat{R}\hat{F})=\sum_{st}R_{st}F_{ts}.$$

Найдем величину $\mathrm{Sp}(\hat{R}\hat{F})$. Функции $\psi_s(q)$ — собственные функции оператора Гамильтона $\hat{H}$, значит, и оператора $\hat{R}=e^{(\Psi-\hat{H})/\Theta}$, так что

$$e^{(\Psi-\hat{H})/\Theta}\psi_s(q)=e^{(\Psi-E_s)/\Theta}\psi_s(q).$$

Поэтому матричные элементы R_{st} равны

$$R_{st}=\int\psi_s^*e^{(\Psi-\hat{H})/\Theta}\psi_t\,dq=\int\psi_s^*e^{(\Psi-E_s)/\Theta}\psi_t\,dq=\delta_{st}e^{(\Psi-E_s)/\Theta},$$

так что в использованном здесь «энергетическом представлении» матрица R_{st} *диагональна*. Применяя правила умножения матриц, находим

$$(RF)_{st}=\sum_i R_{si}F_{it}=e^{(\Psi-E_s)/\Theta}F_{st},\quad \overline{F}=\sum_{st}R_{st}F_{ts}=\sum_s e^{(\Psi-E_s)/\Theta}F_{ss},$$

т. е. формулу (35.5).

§ 36. Термодинамические функции

Так же как и в классической статистике, в квантовой статистике средние, взятые с помощью канонического распределения, дают (для «системы в термостате») значения физических величин, относящиеся к термодинамическому равновесию. Эти средние в конечном счете должны быть интерпретированы как *средние по времени*. Так же как в классическом каноническом распределении, в квантовой статистике величины Θ и Ψ по-прежнему имеют смысл: Θ — абсолютной температуры, а Ψ — свободной энергии. Легко убедиться прежде всего, что рассуждения, приведенные в § 11 и показывающие, что Θ — температурный параметр, могут быть перенесены и в квантовую статистику.

Легко видеть также, что вывод формулы для средней энергии в § 11 остается в силе, если заменить там интегрирование суммированием. Действительно,

$$\overline{E} = \sum_s E_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} = e^{\Psi/\Theta}\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \sum_s e^{-E_s/\Theta},$$

а так как согласно (35.2) $\sum_s e^{-E_s/\Theta} = e^{-\Psi/\Theta}$, то получаем

$$\overline{E} = e^{\Psi/\Theta}\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} e^{-\Psi/\Theta} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}. \tag{36.1}$$

Это — уравнение Гиббса — Гельмгольца.

Оператор Гамильтона нашей системы $\hat{H}$ зависит от внешних параметров $a_1, a_2, \ldots$, так как от них зависит потенциальная энергия системы. При этом a_k определяют положение внешних тел и рассматриваются *как числа* (а не как операторы). Таким образом, состояние внешних тел описывается *классически*. Собственные функции ψ_s и собственные значения энергии E_s зависят от параметров $a_1, a_2, \ldots$

Обобщенная внешняя сила в направлении параметра a_k равна

$$A_k = -\frac{\partial U}{\partial a_k} = -\frac{\partial H}{\partial a_k}$$

(так как от a_i зависит только потенциальная энергия, то в «q-представлении», которым мы здесь пользуемся, это *не оператор, а число* — функция q и a_i). Среднее значение внешней силы найдем, пользуясь общей формулой (35.5); оно равно

$$\overline{A}_k = \sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} (A_k)_{ss} = -\sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q)\, dq.$$

Мы покажем ниже, что

$$\int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q)\, dq = \frac{\partial E_s}{\partial a_k}, \tag{36.2}$$

теперь же примем справедливость этого соотношения, и тогда совершенно тем же путем, как в § 11 было доказано равенство

$$\overline{A}_k = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k},$$

получим

$$\overline{A}_k = -\sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q)\, dq =$$

$$= -\sum_s e^{(\Psi - E_s)/\Theta} \frac{\partial E_s}{\partial a_k} = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k}. \tag{36.3}$$

Из равенств же (36.1) и (36.3), как было показано в § 11, вытекают основные термодинамические уравнения.

Остается доказать равенство (36.2). Волновые функции $\psi_s(q)$ удовлетворяют уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi_s = E_s\psi_s. \tag{36.4}$$

Оператор $\hat{H}$ зависит от $a_1, a_2, \ldots$, поэтому от $a_1, a_2, \ldots$ зависят его собственные функции ψ_s и собственные значения E_s. Дифференцируя (36.4) по a_k, получаем поэтому

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial a_k}\psi_s = -\hat{H}\frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} + \frac{\partial E_s}{\partial a_k}\psi_s + E_s\frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}.$$

Умножая это равенство на ψ^* и интегрируя по пространству координат, находим

$$\int \psi_s^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial a_k}\psi_s dq = -\int \psi_s^* \hat{H}\frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}dq + \frac{\partial E_s}{\partial a_k} + E_s\int \psi_s^*\frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}dq. \tag{36.5}$$

Оператор $\hat{H}$ — самосопряженный, поэтому для любых двух функций $\varphi(q)$ и $\chi(q)$ имеем

$$\int \varphi^* \hat{H}\chi\, dq = \int \chi \hat{H}^*\varphi^* dq.$$

Полагая $\varphi = \psi_s$, $\chi = \partial\psi_s/\partial a_k$, получаем отсюда, пользуясь уравнением (36.4),

$$\int \psi_s^*\hat{H}\frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}dq = \int \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}\hat{H}^*\psi_s^* dq = E_s\int \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}\psi_s^* dq.$$

Подставляя это равенство в (36.5), имеем

$$\int \psi_s^*\frac{\partial \hat{H}}{\partial a_k}\psi_s\, dq = \frac{\partial E_s}{\partial a_k},$$

и равенство (36.2) доказано.

Подобно тому как в классической статистике нахождение свободной энергии сводилось к вычислению интеграла состояний, в квантовой оно сводится к вычислению «суммы состояний» [или «статистической суммы»], равной

$$Z = \sum_s e^{-E_s/\Theta},$$

или для случая, когда уровни энергии — кратные,

$$Z = \sum_s e^{-E_s/\Theta}\Omega_s.$$

Свободная энергия, как это вытекает из (35.2), связана с суммой состояний соотношением

$$\Psi = -\Theta \ln Z.$$

§ 37. Применение квантовой статистики к осциллятору. Формула Планка для его средней энергии

Применим квантовую статистику к гармоническому осциллятору, т. е. к системе, оператор Гамильтона которой имеет вид

$$\widehat{H} = \frac{1}{2}(\widehat{p}^2 + \omega^2 q^2), \quad p = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}.$$

Вычислим прежде всего среднюю энергию осциллятора. Как показывает квантовая механика*), энергия такой системы может иметь значения

$$E_s = (s + 1/2)\hbar\omega, \quad s = 0, 1, 2, \ldots \tag{37.1}$$

Все состояния, соответствующие этим возможным энергиям, однократны.

Предположим, что наш осциллятор представляет собой часть системы с температурой Θ. Взаимодействие осциллятора с остальными частями системы предполагается малым (§ 10). Тогда вероятность той или иной энергии осциллятора дается каноническим выражением (35.1), так что вероятность s-го состояния равна

$$W_s = \exp\frac{\Psi - E_s}{\Theta} = \exp\frac{\Psi - (s + 1/2)\,\hbar\omega}{\Theta}.$$

Средняя энергия $\bar{E}$ равна

$$\bar{E} = \sum_{s=0}^{\infty} W_s E_s = \sum_{s=0}^{\infty} e^{(\Psi - E_s)/\Theta} E_s.$$

Для ее вычисления, как обычно, удобнее всего найти сначала сумму состояний

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-E_s/\Theta}.$$

Применяя теперь общее соотношение (37.1), получим

$$\bar{E} = \Psi - \Theta\frac{\partial\Psi}{\partial\Theta} = \Theta^2\frac{\partial \ln Z}{\partial\Theta}. \tag{37.2}$$

Для осциллятора [согласно равенству (37.1)] сумма состояний равна

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_s}{\Theta}\right) = \sum_{s=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(s+1/2)\,\hbar\omega}{\Theta}\right\} =$$

$$= \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right)\sum_{s=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{s\hbar\omega}{\Theta}\right).$$

[*) См., например: *Блохинцев Д. И.* Основы квантовой механики.— 6-е изд.— М.: Наука, 1983, с. 183; *Фок В. А.* Начала квантовой механики.— 2-е изд.— М.: Наука, 1976, с. 101; *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— 3-е изд.— М.: Наука, 1974, с. 90.— (Теоретическая физика, т. III).]

Ряд, входящий в это выражение, представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем $e^{-\hbar\omega/\Theta}$, сумма его равна $(1-e^{-\hbar\omega/\Theta})^{-1}$, поэтому

$$Z=\frac{e^{-\hbar\omega/2\Theta}}{1-e^{-\hbar\omega/\Theta}}$$

и

$$\ln Z=-\frac{\hbar\omega}{2\Theta}-\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/\Theta}\right).$$

Дифференцируя по Θ и умножая на Θ^2, имеем

$$\bar{E}=\Theta^2\frac{\partial \ln Z}{\partial\Theta}=\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta}-1}. \qquad (37.3)$$

Это — выражение Планка для средней энергии осциллятора. Основное отличие от классического значения для средней энергии осциллятора, равной $\Theta=kT$, состоит в том, что средняя энергия осциллятора в квантовой теории зависит от его собственной частоты. Рассматривая систему, энергию которой можно представить как сумму энергий осцилляторов (например, твердое тело, излучение), мы видим на этом примере, что в квантовой теории *закон равномерного распределения энергии по степеням свободы не имеет места*: средняя энергия отдельного нормального колебания зависит от его частоты. Отсюда вытекает также, что в квантовой теории температура, вообще говоря, не представляет собой универсальную меру средней кинетической энергии, как это имеет место с точки зрения классической статистики.

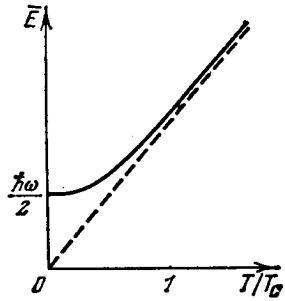


Рис. 12.

Связь между средней кинетической энергией $\bar{K}$ и температурой различна для разных систем, например, для осциллятора $\bar{K}$ зависит от частоты:

$$\bar{K}=\frac{1}{2}\bar{E}=\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta}-1}\right).$$

Член $\hbar\omega/2$ в выражении для E дает так называемую «нулевую энергию» осциллятора, остающуюся конечной при температуре абсолютного нуля. Зависимость средней энергии от температуры дана на рис. 12 ($T_c=\hbar\omega/k$). Штриховая прямая дает зависимость по классической теории согласно закону равномерного распределения энергии.

При низких температурах или высоких частотах, когда $\hbar\omega/\Theta$ очень велико, в (37.3) в знаменателе единицей можно пренебречь по сравнению с показательной функцией, тогда получаем

приближенное выражение:

$$\overline{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right\}. \qquad (37.4)$$

При высоких температурах, когда $\hbar\omega/\Theta$ мало, показательную функцию можно разложить в степенной ряд. В результате имеем

$$\overline{E} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega\left[\frac{\hbar\omega}{\Theta} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right)^3\right]^{-1} =$$

$$= \Theta + \frac{\Theta}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{\Theta}\right)^2 \ldots, \qquad (37.5)$$

так что, с точностью до члена порядка $(\hbar\omega)^2/\Theta$, получается $\overline{E} = \Theta$, т. е. при высоких температурах (или низких частотах, вообще при малом $\hbar\omega/\Theta$) мы имеем классическую формулу для средней энергии.

Зависимость слагаемого $\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1}$ в выражении (37.3) от ω изображена на рис. 13 для температур Θ_1 и Θ_2, причем $\Theta_2 = 2\Theta_1$. При высоких частотах это зависящее от температуры слагаемое в выражении для $\overline{E}$ стремится к нулю. Последнее обстоятельство устраняет затруднение классической теории (указанное

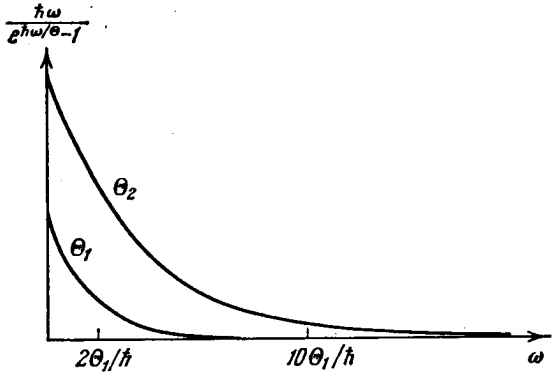


Рис. 13.

в § 17), связанное с разрывным поведением энергии (и теплоемкости) при переходе от очень жесткой связи в системе к связи абсолютно жесткой. Очень жесткой связи соответствует большая частота, неограниченно возрастающая вместе с возрастанием жесткости этой связи. Вместе с возрастанием частоты, по квантовой теории, убывает и зависящая от температуры часть энергии и теплоемкости. Поэтому для вопросов теплоемкости нормальные колебания очень высокой частоты роли не играют. Здесь переход к абсолютно жесткой связи непрерывен.

Найдем еще для осциллятора, находящегося при определенной температуре, выражение для вероятности определенного значения его координаты. Для этого воспользуемся формулой (35.4). Как известно, нормированные собственные функции осциллятора равны

$$\psi_s(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{H_s(x)\, e^{-x^2/2}}{2^{s/2}\sqrt{s!}}, \quad x = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} q, \tag{37.6}$$

где $H_s(x)$ — *полиномы Чебышева — Эрмита*, m — масса осциллятора.

Плотность вероятности поэтому согласно (35.4) равна

$$w(q) = \frac{1}{Z}\sum_{s=0}^{\infty} e^{-E_s/\Theta} |\psi_s|^2 = \frac{1}{Z}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\hbar\omega/2\Theta - x^2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{e^{-\hbar\omega s/\Theta}[H_s(x)]^2}{2^s s!} =$$

$$= \frac{1}{Z}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\hbar\omega/2\Theta - x^2} \sum_{s=0}^{\infty} t^s \frac{[H_s(x)]^2}{s!},$$

где $t = (1/2)e^{-\hbar\omega/\Theta}$, а Z — сумма состояний. Этот ряд может быть просуммирован. Для этого нужно воспользоваться формулой *)

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s [H_s(x)]^2}{s!} = (1-4t^2)^{-1/2} \exp\frac{4tx^2}{1+2t}, \tag{37.7}$$

---

*) Эту формулу можно вывести следующим путем. Как известно (см.: *Курант Р., Гильберт Д.* Методы математической физики: Пер. с нем.— М.; Л.: Гостехиздат, 1951, т. 1, гл. II, § 9, с. 84), полиномы Чебышева — Эрмита могут быть определены с помощью образующей функции

$$e^{-u^2+2ux} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{u^s H_s(x)}{s!}, \tag{а}$$

причем

$$H_s(x) = (-1)^s e^{x^2} \frac{d^s e^{-x^2}}{dx^s}. \tag{б}$$

Пользуясь тождеством

$$e^{-x^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2xy - y^2} dy \tag{в}$$

и применяя (б), находим

$$H_s(x) = \frac{(-1)^s}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \frac{d^s}{dx^s} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2yx - y^2} dy = \frac{(-2i)^s}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y^s e^{x^2 + 2iyx^2 - y^2} dy. \tag{г}$$

Заменяя один из множителей в $[H_s(x)]^2 = H_s(x)H_s(x)$ выражением (г), получим

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s [H_s(x)]^2}{s!} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int e^{2iyx - y^2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-2iyt)^s H_s(x)}{s!} dy.$$

Применив теперь к сумме под интегралом формулу (а) и положив $u =$

где $t = (1/2)e^{-\hbar\omega/2\Theta}$. Применяя это равенство, находим

$$w(q) = \frac{1}{Z}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} e^{-\hbar\omega/2\Theta} \exp\left\{-x^2 \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right\}(1 - e^{-\hbar\omega/\Theta})^{-1/2}.$$

Подставляя Z и заменяя x на q, получаем

$$w(q) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar} q^2 \operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2\Theta}\right\}. \tag{37.8}$$

Это так называемая *формула Блоха*. Она заменяет в квантовой теории классическую формулу

$$w(q) = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi\Theta}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega^2 q^2}{2\Theta}\right).$$

Мы видим, что в квантовом случае получается распределение Гаусса, как и в классической статистике. Дисперсия распределения может быть проще найдена из условия

$$\overline{E} = \frac{1}{2}\left(\overline{p^2} + \omega^2\overline{q^2}\right) = \omega^2\overline{q^2},$$

поскольку в квантовой механике, так же как и в классической, средняя кинетическая и средняя потенциальная энергии осциллятора равны; отсюда имеем

$$\overline{q^2} = \frac{\hbar}{\omega}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1}\right). \tag{37.9}$$

Формула Блоха (37.8) и представляет собой распределение Гаусса с дисперсией (37.9).

Заметим, что если мы имеем не осциллятор с одной степенью свободы, а квазиупругую систему с любым числом степеней свободы, то распределение координат для нее также гауссовское. Действительно, введем нормальные координаты. Нормальные координаты статистически независимы между собой, и вероятность будет равна произведению выражений (37.8), относящихся ко всем нормальным координатам, т. е. выражается распределением Гаусса. Переходя к первоначальным координатам путем линейного преобразования, мы получим для этих координат также распределение Гаусса, но эти координаты, уже, конечно, не будут статистически независимы между собой. Их средние квадраты и средние произведения могут быть получены путем, аналогичным только что изложенному для осциллятора, и, таким образом, закон распределения по координатам будет полностью определен.

$=-2iyt$, получим

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s [H_s(x)]^2}{s!} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-(1-4t^2)\left(y^2 - \frac{2iyx}{1+2t}\right)\right\} dy =$$

$$= (1-4t^2)^{-1/2} \exp\frac{4tx^2}{1+2t}$$

т. е. формулу (37.7).

§ 38. Теплоёмкость двухатомных газов

Мы видели в § 37, что квантовая теория в случае осциллятора устраняет те принципиальные затруднения, которые возникали в классической теории теплоемкости. Мы можем также дать общий ответ на вопрос о том, какие степени свободы существенны для вопроса о теплоемкости, какие — нет и эквивалентны жесткой связи. Именно, если для данной степени свободы наименьшая возможная энергия равна E_0, а следующий возможный уровень энергии E_1, то вероятность состояния E_1 равна

$$e^{(\Psi-E_1)/\Theta} = \frac{e^{-E_1/\Theta}}{e^{-E_0/\Theta}+e^{-E_1/\Theta}+\ldots} < e^{-(E_1-E_0)/\Theta}.$$

Поэтому если $E_1 - E_0$ очень велико по сравнению с $\Theta = kT$, то вероятность всех «возбужденных» состояний E_s (при $s \geqslant 1$) будет очень мала. Значит, при этом условии система практически находится в наинизшем энергетическом состоянии, средняя энергия ее равна E_0 и не зависит от температуры; соответствующая теплоемкость практически будет равна нулю.

Если величину $(E_1 - E_0)/k$ обозначить через T_c («характеристическая температура»), то условием исчезновения теплоемкости будет $T \ll T_c$.

Применение квантовой теории к вопросу о теплоемкости газов с двухатомными и многоатомными молекулами позволяет во всех деталях объяснить как величину их теплоемкости, так и ее зависимость от температуры.

Мы разберем здесь вопрос о теплоемкости *двухатомных газов*. Молекулу двухатомного газа нужно представить себе как два твердых атома, связанных между собой так, что расстояние между ними может меняться очень мало. Каждый из атомов можно рассматривать как абсолютно жесткий и его положение отождествлять с положением ядер, потому что энергия возбуждения атома $E_1 - E_0$ очень велика (порядка 10^{-19} Дж), так что наличие движений электронов в атомах сказывается лишь начиная с температур порядка *)

$$T_c = \frac{E_1 - E_0}{k} = \frac{10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}} \approx 10\,000 \text{ К}.$$

Мы видели в § 17, что в промежутке температур от десятков до сотен кельвинов правильное значение теплоемкости для двухатомных газов получается, если двухатомная молекула рассмат-

*) Если энергия возбуждения $E_1 - E_0$ выражена в электронвольтах, а температура в кельвинах, то

$$T_c = \frac{E_1 - E_0}{k} = 1{,}2 \cdot 10^4 (E_1 - E_0) \approx 10\,000 (E_1 - E_0).$$

ривается как система с пятью степенями свободы — как две жестко связанные материальные точки. При этом учитывается поступательное движение молекулы и вращение вокруг двух осей, но не учитывается вращение вокруг оси симметрии и колебание ядер. Мы видели также, что при высоких температурах (порядка 1000 К) теплоемкость растет и имеет значение большее, чем то, которое соответствует этой модели по классической теории. Для водорода обнаружено, кроме того, при пониженных температурах (начиная с 300 К) падение теплоемкости, которая при 50 К падает до 3 кал/(моль·К), т. е. до значения, соответствующего одноатомным газам. Все эти факты объясняются квантовой теорией.

Мы должны рассматривать поступательное движение, вращение молекулы и колебание ядер атомов. В приближении, годном для не слишком высоких температур, эти движения можно рассматривать независимо одно от другого и считать, что энергия складывается из поступательной, вращательной и энергии колебаний ядер. Соответственно этому средняя энергия $\bar{E}$ и теплоемкость C_v будут складываться из трех членов, т. е.

$$\bar{E} = \bar{E}_{\text{tr}} + \bar{E}_{\text{rot}} + \bar{E}_{\text{vib}}, \tag{38.1}$$

$$C_v = C_{\text{tr}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vib}}. \tag{38.2}$$

Для энергии поступательного движения молекул квантовая теория в нашем случае не дает ничего нового по сравнению с классической; таким образом, средняя поступательная энергия одной молекулы равна

$$\bar{E}_{\text{tr}} = \frac{3}{2} kT, \tag{38.3}$$

а соответствующая молярная теплоемкость будет

$$C_{\text{tr}} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R \approx 3 \text{ кал/(моль·К)}. \tag{38.4}$$

Колебания ядер в молекуле можно считать малыми и рассматривать их как гармонические (это верно вплоть до температур в несколько тысяч кельвинов). Средняя энергия колебаний выражается формулой Планка, так что для одной молекулы она равна

$$\bar{E}_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \tag{38.5}$$

а молярная теплоемкость будет

$$C_{\text{vib}} = N \frac{\partial \bar{E}_{\text{vib}}}{\partial T} = \frac{N (\hbar\omega)^2 e^{\hbar\omega/kT}}{kT^2 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}, \tag{38.6}$$

где ω — собственная частота колебаний. Эта частота может быть определена, если известен спектр излучения (или поглощения)

для данного газа. Для молекул, состоящих из ионов разного знака, колебания которых поэтому сопровождаются изменением электрического момента молекулы и, значит, излучением света, эта частота проявляется как частота одной из линий излучения. Для молекул, состоящих из одинаковых атомов, частота ω, хотя сама по себе не проявляется как частота линий излучения, может быть найдена из анализа спектров молекул. Эти частоты молекул лежат в инфракрасной области спектра. Например, для HCl частота собственных колебаний атомов в молекуле равна $\omega/2\pi = 0{,}875 \cdot 10^{14}$ с$^{-1}$; ей соответствует линия в инфракрасном спектре с $\lambda = 3{,}42$ мкм. Поэтому для HCl

$$T_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 2\pi \cdot 0{,}875 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}} = 4200\ \text{К}.$$

Для H_2 $T_{\text{vib}} = 6100$ К, для O_2 $T_{\text{vib}} = 2240$ К. Температура $T_{\text{vib}} = \hbar\omega/k$ может быть названа *характеристической температурой* для энергии колебаний. Если $T \gg T_{\text{vib}}$, можно пользоваться классической формулой; наоборот, при $T \ll T_{\text{vib}}$ теплоемкость C_{vib} исчезающе мала. Приведенные числа показывают, что для этих газов T_{vib} — порядка тысяч кельвинов, а значит, при комнатной температуре и ниже энергия колебаний их молекул и соответствующая ей теплоемкость очень малы и могут вообще не учитываться; например, для O_2 при 300 К молярная теплоемкость $C_{\text{vib}} \approx 0{,}05$ кал/(моль · К). Эта часть энергии становится заметной только при более высоких температурах, и ростом ее объясняется увеличение теплоемкости при высоких температурах.

Рассмотрим, наконец, энергию вращения молекулы. При этом мы, вычисляя энергию вращения, будем считать молекулу абсолютно жесткой. Наша молекула представляет собой тогда *симметричный ротатор*. Момент инерции ее относительно оси симметрии в согласии с нашей моделью принимаем равным нулю. Как показывает квантовая механика, энергия вращения такой системы может иметь значения

$$E_j^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{j(j+1)}{A}, \quad j = 0, 1, 2, \ldots, \tag{38.7}$$

где A — момент инерции относительно оси, перпендикулярной к оси симметрии. При этом состояние, соответствующее определенному j,— кратное; кратность его равна $\Omega_j = 2j + 1$.

Заметим, что если бы мы не считали момент инерции вокруг оси симметрии равным нулю, а считали бы, что он отличен от нуля и равен B, то вместо (38.7) мы имели бы формулу

$$E_{jl}^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2}\left\{\frac{j(j+1)}{A} + \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A}\right) l^2\right\},$$

где j и l — целые числа, причем

$$j = 0, 1, 2, \ldots; \quad -j \leqslant l \leqslant j.$$

Эта формула показывает, что при очень малом моменте инерции B разность уровней между энергией, соответствующей $l = 0$ и $l = 1$, очень велика. Поэтому в согласии со сказанным выше вращение вокруг оси симметрии можно не учитывать, считая, что молекула всегда находится в состоянии $l = 0$, т. е. пользоваться формулой (38.7); иначе говоря, этим оправдывается наше допущение, что $B = 0$.

Из квантовой теории вытекает точно так же, что «вращательная теплоемкость» при низких температурах должна быть очень

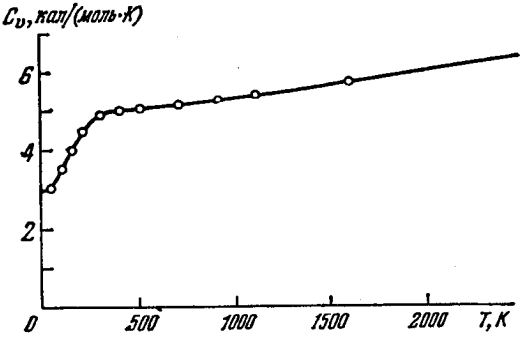


Рис. 14.

мала. Действительно, разница первого и нулевого уровней энергии составляет $\hbar^2/2A$. Соответствующая вращению характеристическая температура равна поэтому $T_{\text{rot}} = \hbar^2/2Ak$. Момент инерции молекулы водорода равен $A = 0{,}47 \cdot 10^{-40}$ г · см^2. Отсюда для молекулы H_2 получаем $T_{\text{rot}} \approx 86$ К. Для других газов, даже состоящих из легких атомов (азота, кислорода, фтора), момент инерции в десятки раз больше, а T_{rot} в десятки раз меньше, чем у водорода. Этим объясняется понижение теплоемкости, наблюдаемое у водорода при более высоких температурах, чем у других газов, а потому оно подробно изучено экспериментально именно для водорода. При высоких температурах $T \gg T_{\text{rot}}$, как легко убедиться путем приближенного вычисления суммы состояний, квантовая теория приводит к результатам, совпадающим с результатами классической теории. На рис. 14 изображен ход молярной теплоемкости C_v водорода: кружки — экспериментальные данные разных исследователей, сплошная линия — сглаженные результаты эксперимента.

Нужно отметить, что теория вращательной теплоемкости в изложенном виде относится в сущности только к молекулам, со-

стоящим из *разных* атомов. В случае молекул, состоящих из *одинаковых* атомов, например водорода, для полного решения вопроса необходимо учесть *принцип Паули* (§§ 45 — 46). Учет его для водорода приводит к выводу, что молекулярный водород представляет собой смесь молекул водорода двух сортов: ортоводорода и параводорода, отличающихся один от другого взаимной ориентировкой спинов ядер *). Только после учета этого обстоятельства удалось получить полное количественное согласие теории для теплоемкости водорода при низких температурах с опытом. Удалось также обнаружить влияние на теплоемкость *катализаторов*, ускоряющих переход водорода из орто- в парасостояние (и обратно) и ускоряющих установление равновесия между ними, которое без наличия катализаторов происходит чрезвычайно медленно.

В связи с разделением теплоемкости на «поступательную», «вращательную» и «колебательную» нужно иметь в виду, что экспериментально при всех измерениях, относящихся к равновесному состоянию (например, калориметрических), конечно, всегда находится их сумма. Разделить ее на три слагаемых можно, только зная зависимость теплоемкости от температуры, на основании теоретического анализа результатов, как мы это делали выше. Разделение теплоемкости на эти слагаемые возможно только приближенное. Точная теория, количественно объясняющая все детали хода кривой, учитывает, например, изменения момента инерции, вызванные колебаниями.

При измерениях, относящихся *не к равновесию*, возможно, однако, отделить теплоемкость, связанную с колебаниями, от вращательной и поступательной. Это относится к определению теплоемкости из скорости звука в газе. Как известно, скорость звука в газе равна

$$c = \sqrt{\frac{p}{\rho}\frac{C_p}{C_v}} = \sqrt{\frac{kT}{m}\left(1 + \frac{R}{C_v}\right)},$$

так что, зная скорость звука, можно найти C_v. Если измеряется скорость звука низкой частоты, например слышимого звука, то в течение всего процесса распределение энергии в газе практически такое же, как при равновесии, и C_v является полной равновесной теплоемкостью. Однако для ультразвука очень высокой частоты (в случае углекислого газа, например, для частот 10^6—10^7 Гц) обмен энергии колебаний молекул с поступательной и вращательной энергиями не успевает происходить, так как возбуждение колебаний молекул идет сравнительно медленно только при небольшой доле соударений. В этом случае из скорости звука оп-

[*) В молекуле ортоводорода спины ядер параллельны, а в молекуле параводорода — антипараллельны между собой.]

ределяется не полная теплоемкость, а величина $C_{tr}+C_{rot}$. Для углекислого газа, например, получается величина, примерно на 20% меньшая, чем полная статическая теплоемкость.

§ 39. Теория теплоемкости твердых тел

Применение квантовой теории к вопросу о теплоемкости твердых тел позволило Эйнштейну в 1906 г., уже рассматривая очень грубую модель твердого тела, объяснить падение теплоемкости при низких температурах. Эйнштейн рассматривал твердое тело

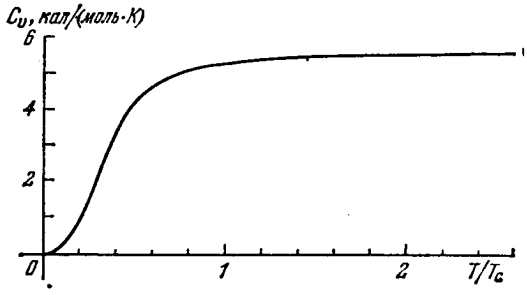


Рис. 15.

как совокупность N частиц, колеблющихся независимо друг от друга около своих положений равновесия. Колебания частиц можно тогда считать происходящими с одной и той же частотой ω. Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна в этом случае

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}$$

(мы отбрасываем не зависящий от температуры и потому не существенный для вопроса о теплоемкости член $\hbar\omega/2$).

Средняя энергия тела (состоящего из N частиц и имеющего $3N$ степеней свободы) равна тогда

$$\overline{E}=\frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}, \tag{39.1}$$

а теплоемкость

$$C_v=\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}=\frac{3N(\hbar\omega)^2e^{\hbar\omega/kT}}{kT^2(e^{\hbar\omega/kT}-1)^2}. \tag{39.2}$$

Ход теплоемкости по формуле (39.2) показан на рис. 15. Качественно он согласуется с опытом. При низких температурах C_v стремится к нулю в согласии с эмпирическим термодинамическим правилом Нернста. При высоких температурах получается значение C_v, соответствующее закону Дюлонга и Пти, так как здесь, как мы

видели, планковое выражение для энергии осциллятора переходит в классическое.

Однако согласие с опытом получается только качественное. Формула (39.2) дает при $T=0$ касание бесконечно высокого порядка с кривой теплоемкости. На опыте получается спадание теплоемкости более резкое. Кроме того, постоянная ω определяется чисто эмпирически, и по существу для твердого тела нет ни одной такой собственной частоты. Таким образом, этот результат заставил думать, что введение квантовых представлений может объяснить зависимость теплоемкости от температуры, но было ясно, что нужно решить задачу для более совершенной модели тела. Это было сделано в 1912 г. Дебаем, с одной стороны, и Борном совместно с Карманом, с другой *).

Мы будем, так же как в § 18, рассматривать твердое тело как систему N частиц, связанных между собой квазиупругими силами и совершающих колебания около положений равновесия. Энергия представляет собой тогда квадратичную форму от слагающих смещений всех частиц, а сила, действующая на какую-нибудь частицу,— однородную линейную функцию смещений всех частиц.

Вводя нормальные координаты, мы можем представить энергию системы E как сумму энергий осцилляторов, соответствующих отдельным нормальным колебаниям. (Число их равно $3N-6\approx 3N$ — числу степеней свободы). Средняя энергия нормального колебания с частотой, равной ω_k, дается формулой Планка

$$\bar{\varepsilon}_k=\frac{\hbar\omega_k}{2}+\frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k/\Theta}-1}; \tag{39.3}$$

средняя энергия тела равна поэтому

$$\bar{E}=\sum_{k=1}^{3N}\bar{\varepsilon}_k=E_0+\sum_{k=1}^{3N}\frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k/\Theta}-1}. \tag{39.4}$$

Здесь $E_0=\sum\hbar\omega_k/2$ — «нулевая энергия», энергия тела при температуре абсолютного нуля. Как уже было указано, в вопросах теплоемкости она роли не играет, хотя в тех случаях, когда существенна амплитуда колебаний, например в зависимости рассеяния рентгеновских лучей твердым телом от температуры, эта энергия существенна.

Если обозначить число нормальных колебаний с частотой, меньшей ω, через $Z(\omega)$, то число нормальных колебаний с частотами в промежутке $(\omega, \omega+d\omega)$ равно $dZ(\omega)$; тогда сумму, входя-

*) Более подробное изложение дано М. Борном в книге: *Борн М., Гёпперт-Майер М.* Теория твердого тела: Пер. с нем.— М.; Л.: ОНТИ, 1938, См. также: *Гельцфельд К. Ф.* Теория твердого тела: Пер. с нем.— М.; Л.: ОНТИ, 1936.

щую в выражение (39.4), можно заменить интегралом *) и $\bar{E}$ записать в виде

$$\bar{E} = E_0 + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1}\, dZ(\omega). \tag{39.5}$$

Здесь $\omega_{\max}$ — наибольшая из частот нормальных колебаний. Она определяется из соотношения

$$Z(\omega_{\max}) = 3N, \tag{39.6}$$

так как общее число нормальных колебаний равно $3N$.

Выражения (39.4) и (39.5) показывают, что для решения задачи об энергии твердого тела с помощью квантовой статистики нужно знать *собственные частоты* нормальных колебаний, в то время как для решения той же задачи с помощью классической статистики знание частот нормальных колебаний было не нужно — средняя энергия зависит там только от *их числа*, т. е. числа степеней свободы системы.

Полное вычисление всех собственных частот для трехмерного твердого тела очень трудно. Решение задачи о теплоемкости при низких температурах, однако, упрощается благодаря следующему обстоятельству. При низких температурах, благодаря изображенной на рис. 13 зависимости функции Планка от частоты, в выражении (39.4) для средней энергии существенны только члены, соответствующие низким частотам нормальных колебаний. Смещения частиц при определенном нормальном колебании можно рассматривать как стоячую волну смещения в теле.

Колебаниям с низкими частотами соответствуют волны, длины которых велики по сравнению с постоянной кристаллической решетки тела. Это значит, что эти упругие колебания представляют собой звуковые (и ультразвуковые) колебания, и при их рассмотрении тело можно считать непрерывным, а для вычисления их собственных частот пользоваться теорией упругости непрерывного твердого тела. Чтобы представить себе соотношение между колебаниями непрерывного твердого тела и дискретного кристалла, рассмотрим одномерную модель кристалла. В этом случае задачу можно решать точно.

Заметим еще, что задачу о собственных колебаниях кристалла мы рассматриваем с точки зрения классической, а не квантовой механики. Может показаться непоследовательным, что, применяя квантовую статистику, дру-

*) Функция $Z(\omega)$, дающая число нормальных колебаний с частотой, меньшей ω, представляет собой, очевидно, разрывную, ступенчатую функцию, увеличивающуюся на единицу, как только ω проходит через значение, равное частоте одного из нормальных колебаний, и не меняющуюся в промежутках между нормальными частотами. Мы можем, однако, эту функцию заменить сглаженной непрерывной функцией и тогда записать (39.4) в виде интеграла (39.5), понимая интеграл в обычном смысле.

ную часть задачи (нахождение собственных колебаний системы) мы решаем с помощью классической механики. Это, однако, вполне допустимо, так как классическое и квантовое решения этой части задачи — нахождение собственных частот системы — в точности совпадают. Именно, решение задачи сводится к преобразованию функции Гамильтона, представляющей собой квадратичную форму от координат и импульсов, к нормальному виду. В квантовой же теории задача сводится к преобразованию квадратичного оператора (получающегося из этой квадратичной формы путем замены всех импульсов p_k на $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q_k}$) к нормальному виду $\frac{1}{2}\sum\left(-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial q_k^2}+\omega_k^2 q_k^2\right)$, а это достигается в точности теми же преобразованиями переменных, что и в классическом случае.

Прежде чем изложить решение задачи о теплоемкости намеченным выше путем, при котором (при вычислении частот нормальных колебаний) дискретное твердое тело заменяется непрерывным, рассмотрим одномерную систему, до некоторой степени аналогичную твердому телу,— цепочку упругосвязанных частиц. На этой модели можно более детально проследить, при каких условиях указанная замена может считаться оправданной.

§ 40. Колебания одномерной цепочки упругосвязанных частиц

Рассмотрим совокупность частиц, образующих цепочку, в одном измерении. Пусть частицы при равновесии находятся одна от другой на одинаковом расстоянии a (постоянная цепочки). При этом сила, действующая на частицу, исходит только от двух соседних частиц и зависит от их относительного смещения в направлении цепочки. Пусть она пропорциональна разности их смещений (квазиупругая сила). Тогда сила $F_{n,\,n-1}$, действующая на n-ю частицу со стороны $(n-1)$-й, равна

$$F_{n,\,n-1} = -\varkappa(\xi_n - \xi_{n-1}), \tag{40.1}$$

где ξ_n — смещение n-й частицы из положения равновесия, а $\varkappa$ — постоянная. Полная сила, действующая на n-ю частицу, равна, очевидно, $F_{n,\,n-1}+F_{n,\,n+1}$, и уравнения движения имеют вид

$$m\ddot{\xi}_n = F_{n,\,n-1} - F_{n+1,\,n}, \tag{40.2}$$

или

$$\ddot{\xi}_n + \frac{\varkappa}{m}(-\xi_{n-1} + 2\xi_n - \xi_{n+1}) = 0. \tag{40.3}$$

Рассмотрим сначала бесконечную (в обе стороны) цепочку. Для нее получается совокупность уравнений (40.3), в которых n пробегает все целые значения от $-\infty$ до $+\infty$. Будем искать нормальные колебания этой системы в виде монохроматической бегущей волны

$$\xi_n = Ae^{i(\omega t - kna)} = Ae^{i(\omega t - \varphi n)}. \tag{40.4}$$

Величина φ, определяющая разность фаз в колебаниях соседних частиц, пропорциональна волновому числу $k = 2\pi/\lambda$, а именно:

$$\varphi = ka = 2\pi a/\lambda. \tag{40.5}$$

Заметим, что φ изменяется в интервале длиной 2π, так как прибавление к φ целого, кратного 2π, не меняет вида волны (40.4), поскольку φ входит туда в виде φn, где n — целое. Мы можем, таким образом, считать, что φ лежит в интервале $-\pi \leqslant \varphi \leqslant \pi$. Значениям φ в этом интервале соответствуют волны обоих направлений распространения с длиной волны от $\lambda = 2a$ до $\lambda = \infty$. Таким образом, охватываются все возможные колебания частиц цепочки при распространении в ней волн.

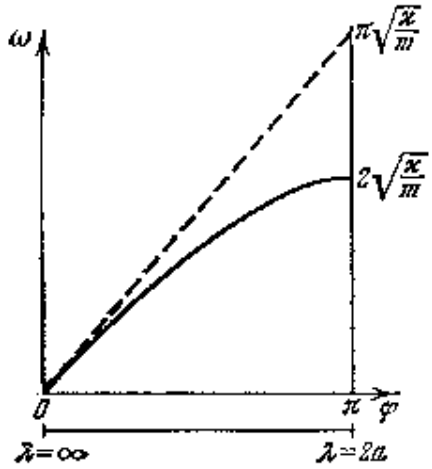


Рис. 16.

Подставляя (40.4) в (40.3), убеждаемся, что система уравнений (40.3) удовлетворяется, если частота и волновое число связаны соотношением

$$\omega^2 = 4\frac{\varkappa}{m}\sin^2\frac{\varphi}{2}. \tag{40.6}$$

Извлекая корень и взяв его положительное значение (частоту мы можем считать положительной), имеем

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\left|\sin\frac{\varphi}{2}\right|. \tag{40.7}$$

Скорость распространения волны равна

$$c = \frac{\omega}{|k|} = \frac{\omega a}{|\varphi|} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\left|\frac{\sin(\varphi/2)}{\varphi/2}\right|. \tag{40.8}$$

Она зависит от волнового числа $k = \varphi/a$; другими словами, имеет место дисперсия. Групповая скорость волны равна

$$u = \frac{d\omega}{dk} = a\frac{d\omega}{d\varphi} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\cos\frac{\varphi}{2}. \tag{40.9}$$

На рис. 16 изображена зависимость ω от φ для цепочки. При малых φ (длинных волнах) ω пропорционально φ и скорости c и u постоянны. При больших φ, т. е. для волн длины порядка постоянной решетки a, дисперсия становится заметной. При $\varphi = \pi$, т. е. для волн длины $2a$, групповая скорость обращается в нуль. Это показывает, что для очень коротких волн отдельные частицы колеблются почти независимо друг от друга.

Легко видеть, что касательная (проведенная в начале координат) к кривой зависимости ω от φ (показана штриховой линией на рис. 16) давала бы зависимость ω от φ, если бы мы рассматри-

вали колебания нашей цепочки как колебания сплошного стержня. Этому же случаю соответствует начальное значение $c = a\sqrt{\varkappa/m}$ на кривой, изображенной на рис. 17. Действительно, скорость упругой волны в непрерывном стержне равна $\sqrt{E/\rho}$, где E — модуль Юнга, ρ — плотность. Модуль Юнга равен отношению силы к вызванной ею относительной деформации. Для нашей цепочки он выразится так:

$$E = \frac{F_{n,n-1}}{\frac{\xi_n - \xi_{n-1}}{a}} = a\varkappa. \qquad (40.10)$$

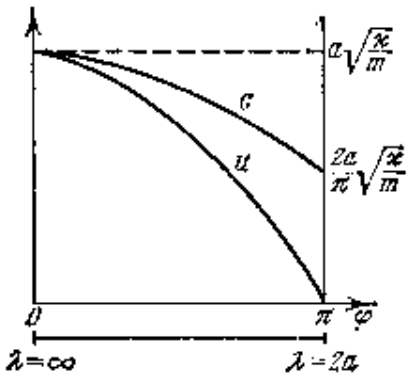


Рис. 17.

Принимая во внимание еще, что $\rho = m/a$, получаем скорость по формуле для непрерывного стержня

$$\sqrt{\frac{E}{\rho}} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}, \qquad (40.11)$$

т. е. как раз значение c для нашей цепочки при $\varphi = 0$.

Мы видим, таким образом, что частота, соответствующая определенной длине волны, в случае длинных (по сравнению с постоянной цепочки a) волн может быть вычислена с помощью формул, относящихся к непрерывному телу. Даже для самых коротких волн ($\varphi = \pi$, $\lambda = 2a$) ошибка в частоте при применении непрерывной модели не так уж велика: ω получается равной $\pi\sqrt{\varkappa/m}$ вместо $2\sqrt{\varkappa/m}$, т. е. больше примерно в полтора раза.

Нас интересует тело ограниченного объема и соответственно этому нормальные колебания ограниченной цепочки. Пусть цепочка состоит из $N+2$ частиц, причем крайние: нулевая и $(N+1)$-я — закреплены. Такой модели соответствует твердое тело, зажатое жесткими стенками. Соответственно этому граничные условия таковы:

$$\xi_0 = 0, \quad \xi_{N+1} = 0. \qquad (40.12)$$

Частное решение задачи [дифференциальных уравнений (40.3) при граничных условиях (40.12)] получим, если возьмем линейную комбинацию двух бегущих в противоположных направлениях волн, которые мы запишем в действительной форме:

$$\xi_n = A\cos(\omega t - \varphi n + \gamma_1) + B\cos(\omega t + \varphi n + \gamma_2), \qquad (40.13)$$

где A, B, γ_1, γ_2 — произвольные постоянные. Чтобы удовлетворить граничному условию $\xi_0 = 0$ (для любого t), мы должны положить

$$A = -B, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma,$$

так что

$$\xi_n = A[\cos(\omega t - \varphi n + \gamma) - \cos(\omega t + \varphi n + \gamma)] =$$

$$= 2A\sin(\omega t + \gamma)\sin\varphi n.$$

Из условия $\xi_{N+1} = 0$ вытекает

$$\sin(N+1)\varphi = 0$$

и, значит,

$$\varphi = \varphi_k = \frac{\pi k}{N+1}, \quad k = 1, 2, \ldots, N.$$

Таким образом, искомое решение задачи имеет вид

$$\xi_n = \text{const} \cdot \sin(\omega t + \gamma) \sin\frac{\pi k n}{N+1}, \quad k = 1, 2, \ldots, N. \quad (40.14)$$

Каждое из этих решений представляет собой нормальное колебание, при котором все частицы колеблются с одной и той же частотой

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \sin\frac{\varphi_k}{2}.$$

Совокупность полученных N решений и даст как раз N нормальных колебаний, возможных для нашей цепочки, имеющей N степней свободы. Частоты ω_k этих нормальных колебаний изменяются в промежутке

$$0 < \omega_k \leqslant 2\sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \sin\frac{\pi N}{2(N+1)} < 2\pi\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}.$$

Каждое из них представляет собой стоячую волну с длиной $\lambda = 2\pi a/\varphi_k = 2a(N+1)/k$, которая определяется из того же условия, что и для колебаний непрерывного стержня (или струны), именно, из условия, что на длине цепочки $(N+1)a$ должно укладываться целое число полуволн.

Как мы видели, для длинных волн скорость их распространения по цепочке очень близка к скоростям волн для непрерывного стержня с той же плотностью и модулем Юнга. Поэтому в данном случае и частоты нормальных колебаний практически совпадают.

Итак, для длинных волн мы, действительно, можем пользоваться моделью непрерывного тела; в частности, мы можем ею пользоваться для вычисления теплоемкости при низких температурах, когда только длинные волны (низкой частоты) обладают заметной энергией. К этому же выводу можно прийти, рассматривая колебания трехмерной кристаллической решетки, состоящей из одинаковых частиц (одноатомное твердое тело, например твердые химические элементы), в наиболее общем случае.

§ 41. Теория теплоемкости твердых тел (продолжение)

Как мы видели в § 39, для вычисления средней энергии твердого тела необходимо знать функцию $Z(\omega)$ — число собственных колебаний в определенном интервале частот. В силу сказанного

выше для низких температур при рассмотрении колебаний твердое тело можно считать сплошным, рассуждая следующим образом.

Мы должны решить задачу о возможных собственных колебаниях непрерывного твердого тела, ограниченного жесткими стенками. Эта задача сводится к решению дифференциальных уравнений теории упругости при определенных граничных условиях; она аналогична задаче об электромагнитных колебаниях внутри зеркального ящика, рассмотренной нами в § 20. Результат решения получается следующий.

В твердом теле возможны как продольные, так и поперечные колебания. Каждое нормальное колебание представляет собой либо стоячую волну с продольными колебаниями, либо стоячую волну с определенным образом направленными поперечными колебаниями. Частоты этих колебаний выражаются совершенно аналогично частотам электромагнитных колебаний (§ 20). Число поперечных колебаний с частотами в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ выражается формулой того же вида, что и (20.17); оно равно

$$2\frac{V\omega^2\, d\omega}{2\pi^2 c_t^3}.$$

Здесь c_t — скорость поперечных упругих волн в кристалле, а V — объем кристалла. Действительно, возможны два независимых нормальных колебания определенной частоты, отличающиеся одно от другого поляризацией, а число различных собственных частот каждого из них равно $V\omega^2\, d\omega/2\pi^2 c_t^3$. Кроме того, возможны еще продольные колебания, число которых равно $V\omega^2\, d\omega/2\pi^2 c_l^3$, где c_l — скорость продольных упругих волн.

Таким образом, общее число нормальных колебаний с частотами между ω и $\omega + d\omega$ равно

$$dZ(\omega) = \frac{V\omega^2\, d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) = \frac{3V\omega^2\, d\omega}{2\pi^2 c^3}, \tag{41.1}$$

где c — «средняя скорость», определяемая соотношением

$$\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}. \tag{41.2}$$

При этом выводе мы пренебрегли анизотропией упругих свойств кристалла, проявляющейся даже для кристаллов кубической системы. Мы пользовались уравнениями для изотропного твердого тела, упругие свойства которого характеризуются двумя упругими постоянными (например, модулем Юнга и коэффициентом Пуассона или значениями скоростей c_t и c_l).

где

$$d = \frac{\pi^2 V k^4}{10 c^3 \hbar^3}. \tag{41.8}$$

Отсюда теплоемкость

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = 4dT^3. \tag{41.9}$$

Это — *закон кубов*, найденный Дебаем. При стремящейся к нулю температуре теплоемкость тоже стремится к нулю. Это обращение теплоемкости в нуль при $T = 0$ находится в полном согласии с опытом и (еще до теории Дебая) нашло свое выражение в эмпирическом принципе Нернста. Закон кубов для теплоемкости тоже хорошо оправдывается на опыте при низких температурах [27].

Для высоких температур остается классическое выражение средней энергии. Это видно уже из (39.4), где при больших Θ каждый член суммы равен Θ и, следовательно, $E = 3N\Theta = 3NkT$. В этой области применимости классической статистики формула (41.3), где $Z(\omega)$ определено по-прежнему выражением (41.1) (т. е. из непрерывной модели тела), тоже справедлива. Действительно, хотя здесь уже играют роль колебания высокой частоты, которые не могут быть вычислены из непрерывной модели, но ведь для классической статистики вообще существен только подсчет числа нормальных колебаний, а это число правильно дается соотношением $Z(\omega_{max}) = 3N$, определяющим ω_{max}. Поскольку формула (41.3) оправдана для обоих крайних случаев (очень низких и очень высоких температур), ее можно распространить и на промежуточную область, рассматривая это как интерполяцию.

Принимая во внимание, что в силу (41.6)

$$Z(\omega_{max}) = \int_0^{\omega_{max}} dZ(\omega) = \frac{V\omega_{max}^3}{2\pi^2 c^3} = 3N, \tag{41.10}$$

получим

$$\omega_{max} = c\left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} = \frac{2\pi c}{a}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}, \tag{41.11}$$

где a — постоянная решетки, так что $V = Na^3$. Длина упругой волны, соответствующей этой максимальной частоте, равна

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi c}{\omega_{max}} = a\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \approx 1{,}5a.$$

Нужно, конечно, помнить, что этот расчет дает только порядок величин ω_{max} и λ_{min}, так как для этих коротких волн выражение $Z(\omega)$, полученное из рассмотрения непрерывной модели твердого тела, уже не может дать точного результата.

Введем обозначение

$$T_c = \frac{\hbar\omega_{max}}{k} = \frac{2\pi c\hbar}{ka}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \tag{41.12}$$

Средняя энергия кристалла согласно (39.5) равна

$$\bar{E} = E_0 + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega\, dZ(\omega)}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1} = E_0 + \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3\, d\omega}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1}; \quad (41.3)$$

полагая $x = \hbar\omega/\Theta$, получим

$$\bar{E} = E_0 + \frac{3V\Theta^4}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\hbar\omega_{\max}/\Theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (41.4)$$

Для низких температур подынтегральное выражение при высоких частотах очень мало, а потому точное определение верхнего предела $\omega_{\max}$ несущественно. Этот предел можно заменить бесконечным. Тогда

$$\bar{E} = E_0 + \frac{3V\Theta^4}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (41.5)$$

Интеграл в правой части, очевидно, есть постоянная, а именно *):

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (41.6)$$

Таким образом, вводя еще $\Theta = kT$, получаем

$$\bar{E} = E_0 + dT^4, \quad (41.7)$$

---

*) Интеграл вычисляется так:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx},$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-(n+1)x} dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} \int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy.$$

Но

$$\int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy = 3! = 6, \quad \text{а} \quad \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} = \frac{1}{3!} \frac{\pi^4}{15}.$$

Поэтому

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} = \frac{\pi^4}{15}.$$

(См., например: *Марков А. А.* Исчисление конечных разностей.— 2-е изд.— Одесса: Матезис, 1910, гл. III, § 11, с. 157; [*Зоммерфельд А.* Дифференциальные уравнения в частных производных физики.— М.: ИЛ, 1950, гл. I, с. 27.])

(T_c называется *характеристической температурой*). Тогда (41.4) можно записать в виде

$$\bar{E} = E_0 + 9NkT\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{T_c/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = E_0 + 3RT \cdot 3\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{T_c/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \tag{41.13}$$

Таким образом, средняя энергия зависит от отношения T/T_c. Если T велико по сравнению с характеристической температурой T_c, другими словами, если для всех собственных колебаний вплоть до колебания самой высокой частоты величина

$$\frac{\hbar\omega}{kT} < \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \frac{T_c}{T}$$

мала, то их средняя энергия равна классической величине kT. В этом случае величина $3\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{T_c/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ близка к единице и теплоемкость имеет классическое значение $3R$. В этой области выполняется закон Дюлонга и Пти.

Наоборот, если температура T гораздо меньше характеристической температуры T_c, то в интеграле (41.4) верхний предел можно заменить на бесконечный, и мы получаем выражение (41.5), годное для низких температур, и закон T^3 для теплоемкости. Таким образом, чем ниже характеристическая температура T_c, тем шире область применимости закона Дюлонга и Пти. Наоборот, для тел с большой скоростью упругих волн и с малой постоянной решетки a значение $\omega_{\max}$, а следовательно, и T_c, велико, и уже при комнатной температуре закон Дюлонга и Пти не выполняется (алмаз).

Дебаевская формула для энергии хорошо подтверждается на опыте. Дифференцируя (41.13), получаем теплоемкость

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3R\left\{12\left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{T_c/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3T_c/T}{e^{T_c/T} - 1}\right\}. \tag{41.14}$$

Входящий сюда интеграл вычисляется приближенно. В табл. 4.1 даны значения T_c, вычисленные по формуле (41.12) и из экспериментальных данных теплоемкости.

На рис. 18 показаны значения C_v в зависимости от отношения T/T_c. Сплошная кривая вычислена по Дебаю [уравнение (41.14)]; точки — экспериментальные данные для Pb, KCl и C (алмаз).

Представление о тепловом движении в твердых телах как о совокупности упругих волн позволяет не только решить вопрос о теплоемкости твердых тел, но и разобраться в очень многих

других вопросах теории твердого тела. Например, с этой точки зрения может быть понят ряд оптических явлений в твердых телах.

Флуктуации плотности твердых тел можно рассматривать как уплотнения, возникающие в результате интерференции упругих волн теплового движения. Исходя из этого представления, можно

Таблица 4.1

Вещество	T_c, К (из эксперимента)	T_c, К (по (41.12))	Вещество	T_c, К (из эксперимента)	T_c, К (по (41.12))
Al	398	402	Pb	88	73
Cu	315	332	C (алмаз)	1860	—
Ag	215	214			

вычислить средний квадрат флуктуации плотности и интенсивность рассеянного света. Этим путем получаются величины, согласующиеся с результатами вычисления по методам § 32 и совпадающие с опытом. Можно также получить и величину деполяризации рассеянного света, которая также оказывается в согласии с результатами опыта.

Кроме того, этим путем можно сделать следующий вывод о спектральном составе рассеянного света при освещении кристалла монохроматическим светом.

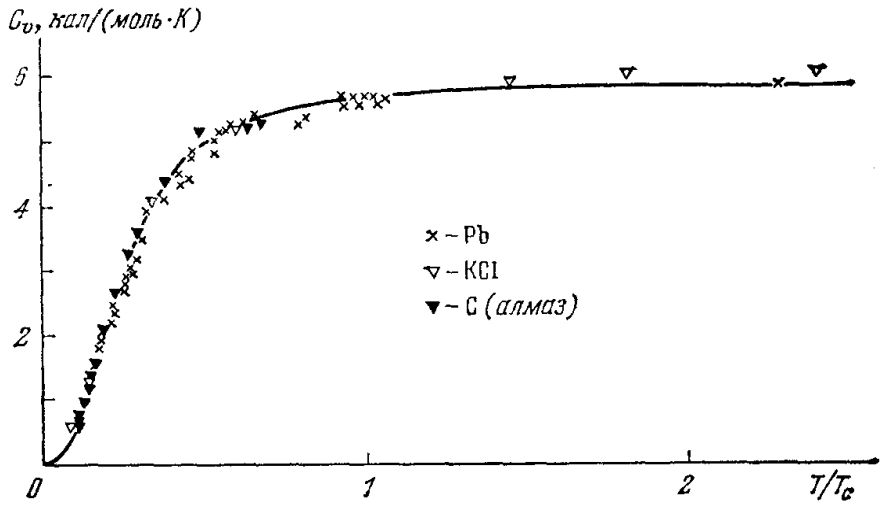


Рис. 18.

Рассеяние можно рассматривать как дифракцию света на «тепловых» неоднородностях, о которых только что говорилось. При этом решение этой оптической задачи приводит к выводу, что в данном направлении, образующем угол ϑ с падающим лу-

чом, дифракция вызывается упругими волнами, удовлетворяющими *условию Брэгга*. В данном направлении рассеивают свет те упругие волны теплового движения, для которых направление рассеяния является направлением правильного отражения от плоскости упругой волны, и притом длина упругой волны Λ удовлетворяет условию

$$2\Lambda \sin\frac{\vartheta}{2} = \lambda, \tag{41.15}$$

где λ — длина волны падающего света.

Амплитуда этой рассеивающей упругой волны меняется со временем пропорционально $\cos(\omega t + \alpha)$, где $\omega = 2\pi c_l/\Lambda$ (c_l — скорость упругой волны, т. е. скорость звука). Амплитуда рассеянной световой волны пропорциональна амплитуде рассеивающей упругой волны и, следовательно, пропорциональна $\cos(\omega t + \alpha)$. Если частота падающей световой волны $\nu = 2\pi V/\lambda$ (V — скорость света в теле), то, следовательно, поле рассеянного света пропорционально

$$\cos(\omega t + \alpha)\cos\nu t = \frac{1}{2}\cos[(\nu + \omega)t + \alpha] + \frac{1}{2}\cos[(\nu - \omega)t + \alpha].$$

Таким образом, в рассеянном свете имеются частоты $\nu \pm \omega$. Принимая во внимание, что в силу (41.15)

$$\omega = \frac{2\pi c_l}{\Lambda} = \frac{2\pi c_l}{\lambda} 2\sin\frac{\vartheta}{2} = \nu\frac{c_l}{V} 2\sin\frac{\vartheta}{2},$$

приходим к выводу, что свет, рассеянный под углом ϑ, содержит две частоты:

$$\nu\left(1 \pm 2\frac{c_l}{V}\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\right).$$

Получающееся таким образом изменение частоты при молекулярном рассеянии очень мало; например, для кварца частота изменяется примерно на одну двухсоттысячную своей величины. Тем не менее, это явление удалось обнаружить экспериментально и, таким образом, подтвердить этот вывод теории [28].

§ 42. Кристаллы со сложной структурой элементарной ячейки

Сделанные выше выводы были основаны на том, что собственные колебания кристаллической решетки большой длины волны, обладающие низкой частотой, достаточно точно могут быть получены, если представлять себе тело непрерывным и применять теорию упругости. Мы убедились, что для одномерной цепочки дело обстоит именно так. Однако этот вывод справедлив только

для *одноатомных* твердых тел, элементарная ячейка которых содержит всего один атом (примером таких кристаллов может служить решетка меди). Наша одномерная цепочка, состоящая из *одинаковых* частиц, тоже может служить моделью только одноатомного тела, в каждом ее периоде находится одна частица.

В случае кристаллов с элементарной ячейкой, содержащей несколько *разных* частиц (например, NaCl, $CaCO_3$ и т. д.), как показал Борн*), колебания дискретной кристаллической решетки в некотором отношении существенно отличаются от колебаний непрерывного тела.

Для выяснения этого вопроса возьмем опять одномерную модель — цепочку упругосвязанных частиц с чередующимися массами m и M ($M > m$).

Пусть ξ и η — продольные смещения частиц M и m. Уравнения движения аналогичны (40.3) и имеют вид

$$\begin{aligned} M\ddot{\xi}_n + \varkappa(2\xi_n - \eta_n - \eta_{n-1}) &= 0, \\ m\ddot{\eta}_n + \varkappa(2\eta_n - \xi_n - \xi_{n-1}) &= 0. \end{aligned} \tag{42.1}$$

Ищем решения, представляющие собой бегущую монохроматическую волну:

$$\xi_n = Ae^{i(\omega t - \varphi n)}, \quad \eta_n = Be^{i(\omega t - \varphi n)}, \tag{42.2}$$

причем $\varphi = ka = 2\pi a/\lambda$ (где a — расстояние между двумя последовательными одинаковыми частицами), λ — длина волны. Кроме того,

$$-\pi < \varphi \leqslant \pi. \tag{42.3}$$

Подставляя (42.2) в уравнения движения (42.1), получим

$$\begin{aligned} (2\varkappa - M\omega^2)A - \varkappa(1 + e^{i\varphi})B &= 0, \\ -\varkappa(1 + e^{-i\varphi})A + (2\varkappa - m\omega^2)B &= 0; \end{aligned} \tag{42.4}$$

исключая A и B, найдем

$$mM\omega^4 - 2\varkappa(m + M)\omega^2 + 2\varkappa^2(1 - \cos\varphi) = 0,$$

откуда

$$\omega^2 = \frac{\varkappa}{mM}\{M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2mM\cos\varphi}\}. \tag{42.5}$$

Каждому значению волнового числа соответствует не одна, а две частоты (рис. 19) ω_1 и ω_2 [два знака у корня в (42.5)]. Частота ω_1, которая получается, если в (42.5) перед корнем взять знак

*) См., например: *Борн М., Гёпперт-Майер М.* Теория твердого тела: Пер. с нем.— Л.; М.: ОНТИ, 1938, с. 211 и далее.

минус, стремится к нулю с возрастанием длины волны. Этой частоте ω_1 соответствуют колебания, при которых для малых φ (больших λ) массы M и m колеблются *в фазе*. Действительно, полагая в (42.4) $\varphi = 0$ и $\omega = 0$, получим $A = B$, $\xi_n = \eta_n$. Колебания, соответствующие ветви частот ω_1, вполне аналогичны колебаниям цепочки с одинаковыми массами. Для больших λ они могут быть заменены колебаниями непрерывного стержня. Это — «дебаевская» ветвь частот.

Частота же ω_2, которая получается, если перед корнем в (42.5) взять плюс, не обращается в нуль для очень длинных волн. Как вытекает из (42.4), для колебаний этого рода при $\varphi = 0$ ($\lambda = \infty$) массы M и m колеблются *в противоположных фазах*, $MA = -mB$. Это — колебание частиц внутри ячейки одной относительно другой — «борновская» ветвь собственных частот решетки.

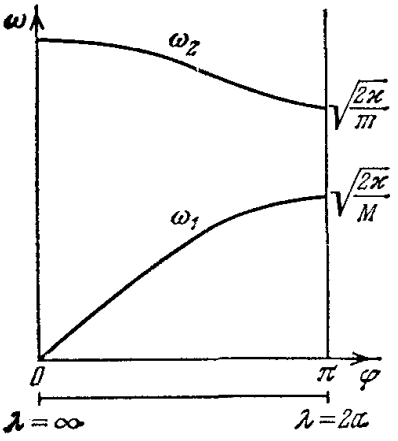


Рис. 19.

Подобное же исследование собственных колебаний было проведено Борном для *пространственной* кристаллической решетки.

Если в элементарной ячейке кристалла находится s частиц, то результат получается следующий. В общем случае мы получим $3s$ собственных колебаний, соответствующих определенной длине волны. Некоторые из них могут, благодаря симметрии структуры, совпадать друг с другом. Три из этих собственных колебаний дают «дебаевскую ветвь», для них собственная частота стремится к нулю пропорционально волновому числу при его стремлении к нулю. Это — частоты продольного и двух поперечных акустических колебаний данной длины волны. Если не учитывать анизотропии кристалла, частоты обоих поперечных колебаний совпадают между собой. Остальные $3s - 3$ частот дают $3s - 3$ ветвей «борновских» собственных колебаний. Это — высокие частоты, они не обращаются в нуль при стремящейся к бесконечности длине волны. Этим частотам соответствуют колебания, при которых происходит сильное относительное смещение одних частиц элементарной ячейки относительно других.

Наличием «борновской» ветви частот объясняется ряд явлений в кристаллах. По порядку величин эти частоты — частоты инфракрасной области световых колебаний: 10^{12}—10^{13} колебаний в секунду. Эти колебания могут быть связаны с изменением электрического момента ячейки, например для кристаллов NaCl, когда имеет место относительное смещение разноименных ионов Na и Cl. В этих случаях частотам этих колебаний в оптическом спектре кристалла соответствуют полосы *аномальной дисперсии*

и абсорбции. Эти лежащие в инфракрасной части собственные частоты называются частотами *остаточных лучей.*

Борновские колебания теплового движения, так же как и дебаевские, вообще говоря, вызывают изменения оптических свойств кристалла и ведут к молекулярному рассеянию света. При этом совершенно так же, как и в рассмотренном выше случае, при рассеянии на дебаевских тепловых волнах происходит изменение частоты. В спектре рассеянного света появляются частоты $\nu \pm \omega$, где ν — частота падающего света, а ω — частота той волны борновских колебаний, на которой рассеивается свет в данном направлении. Длина этой упругой волны λ по-прежнему дается соотношением (41.15). Так как для борновских колебаний частота очень слабо зависит от длины волны, то получается изменение частоты падающего света, одинаковое для рассеянного света разных направлений. Кроме того, так как для борновских колебаний ω очень велико по сравнению с частотой дебаевских колебаний той же длины волны, то изменение частоты падающего света получается значительное, легко наблюдаемое с помощью обычных спектральных приборов. Это — явление *комбинационного рассеяния*, или *эффект Рáмана* для кристаллов [29].

Некоторые изменения должны быть внесены и в теорию теплоемкости. Именно, если кристалл состоит из элементарных ячеек (каждая из s частиц), то он обладает $3sN$ степенями свободы и соответственно $3sN$ собственными колебаниями, $3N$ из которых относятся к дебаевской ветви, остальные к борновской. В выражении для энергии должны быть учтены все эти собственные колебания, что вносит некоторое изменение в выражения (41.5) и (41.14). Впрочем, эти изменения играют роль только для промежуточной области температур. При низких температурах остается правильным дебаевский закон кубов (41.9), при высоких — классическое выражение для теплоемкости [27].

Нужно иметь в виду, что в изложенной здесь теории теплоемкости твердых тел атомы (или ионы) решетки всюду рассматриваются как точки. Таким образом, энергия возбуждения атомов и соответствующая ей теплоемкость не учитывались.

В некоторых случаях, когда для атомов возможны переходы с очень малым изменением энергии, теплоемкость, соответствующая этим переходам, может играть очень большую роль. Это имеет место, например, для кристаллов сернокислого гадолиния при температуре около 2 К, при которой его теплоемкость увеличивается в сотни раз.

Кроме того, в изложенной теории предполагалось, что атомы не меняются между собой местами и что структура кристалла при изменении температуры не изменяется. Во многих случаях, например для твердых растворов (латунь), вблизи определенных температур наблюдаются резкие увеличения теплоемкости на величины порядка 1 кал/К. Эти явления, связанные с фазовыми

переходами второго рода, объясняются в том случае, если мы учтем возможность перехода атомов разного сорта из одного узла решетки в другой, возможные при этом изменения симметрии решетки и связанное с ними изменение ее энергии *).

§ 43. Равновесное излучение. Формула Планка

Применение квантовой теории к излучению, другими словами, к электромагнитному полю, основано на следующих представлениях. Считается, что излучение, как и всякая другая физическая система, подчиняется законам, которым можно придать форму уравнений Гамильтона. Характерная особенность излучения та, что это — система с *бесконечным* числом степеней свободы. Однако выше (в §§ 20 и 21) мы видели, что если ввести нормальные координаты, то к этой системе можно применять обычные методы механики и статистики в общем так же, как и к системе с конечным числом степеней свободы. Применяя квантовую теорию, мы рассматриваем излучение как «квантованное поле». Другими словами, к излучению мы применяем законы квантовой механики. Каждое собственное колебание излучения внутри зеркального ящика можно рассматривать как осциллятор. По квантовой теории энергия осциллятора может иметь значения

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{2} + n\hbar\omega, \tag{43.1}$$

где ω — собственная частота рассматриваемого нормального колебания. Для излучения нулевую энергию нужно отбросить или, другими словами, принять, что уровни энергии осциллятора равны $n\hbar\omega$, а не $\hbar\omega/2 + n\hbar\omega$ (при $n = 0, 1, 2, \ldots$). Если не отбросить эту нулевую энергию собственного колебания, то полная нулевая энергия всего излучения, имеющего бесконечное число степеней свободы, получается бесконечной.

Такое измененное выражение для уровней энергии собственных колебаний поля излучения показывает, что оператор Гамильтона для них иной, чем для обычного осциллятора. Действительно, оказывается, что можно так видоизменить оператор Гамильтона, что это требование будет выполненным и в то же время полученный оператор при замене оператора импульса числом обращается в классическую функцию Гамильтона осциллятора $\frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$.

---

*) Более подробно см.: *Уббелоде А. Б.* Современная термодинамика, УФН, 1938, т. 20, с. 29 и 281. Общая теория дается в книге: *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1976, ч. 1, гл. XIV.— (Теоретическая физика, т. V).

При отбрасывании $\hbar\omega/2$ средняя энергия нормального колебания при температуре T равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{43.2}$$

Средняя энергия излучения с частотами в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ равна

$$E_\omega d\omega = \bar{\varepsilon}\, dZ(\omega), \tag{43.3}$$

где $dZ(\omega)$ — число нормальных колебаний с частотами в этом интервале. Подставляя в (43.3) значение $\bar{\varepsilon}$ (43.2) и $dZ(\omega)$ (§ 20), получим

$$E_\omega\, d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{43.4}$$

Эта *формула Планка* прекрасно подтверждается на опыте. При низких частотах и высоких температурах $\bar{\varepsilon}$ стремится к kT, и мы получаем как предельный случай *формулу Рэлея — Джинса*:

$$E_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT\, d\omega. \tag{43.5}$$

Наоборот, при низких температурах в знаменателе в (43.4) можно отбросить единицу по сравнению с показательным членом. Тогда получается *формула Вина*, приближенно согласующаяся с опытом при низких T:

$$E_\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \hbar\omega^3 e^{-\hbar\omega/kT} d\omega. \tag{43.6}$$

Интегрируя (43.3) по всем частотам [пользуясь при этом (41.6)], получим для полной плотности энергии *закон Стефана — Больцмана*:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{V}\int_0^\infty E_\omega d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = aT^4,$$

где

$$a = \frac{k^4\pi^2}{15\hbar^3 c^3}.$$

Глава 5

ПРИМЕНЕНИЕ ОБЩИХ ПРИНЦИПОВ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МНОГИХ ЧАСТИЦ. СТАТИСТИКИ БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА И ФЕРМИ

§ 44. Трудности, приведшие к статистикам Бозе и Ферми

Применение квантовой теории позволило разрешить трудности, возникшие в классической теории теплоемкости кристаллов и многоатомных газов. Однако для разрешения целого ряда вопросов и устранения встречающихся затруднений необходимо более полное применение принципов квантовой теории совокупности частиц, чем сделанное в гл. 4. Там из квантовой теории мы воспользовались в сущности только *дискретностью* возможных значений энергии системы.

Из затруднений теории мы укажем здесь два, возникших уже давно. Первое затруднение возникло, в сущности, вместе с появлением представления о световом кванте — фотоне. Дело в том, что если рассматривать излучение как газ, состоящий из фотонов, и применять к нему общие принципы статистики, то мы не получаем формулу Планка для спектральной плотности равновесного излучения. В общих чертах это можно показать так. Выражение Больцмана для среднего числа частиц с импульсами в интервале $(p, p+dp)$ можно записать в виде

$$d\bar{n} = \text{const} \cdot e^{-\varepsilon/\Theta} p^2 dp. \tag{44.1}$$

Для фотонов энергия $\varepsilon = \hbar\omega$, импульс $p = \hbar\omega/c$, так что

$$\varepsilon = pc. \tag{44.2}$$

Подставляя эти значения в (44.1), получим среднее число фотонов в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$:

$$d\bar{n} = \text{const} \cdot e^{-\hbar\omega/\Theta} \omega^2 d\omega.$$

Энергия равновесного излучения при температуре $T = \Theta/k$, соответствующая этому интервалу частот, будет, очевидно, равна

$$E_\omega d\omega = \hbar\omega \, d\bar{n} = \text{const} \cdot e^{-\hbar\omega/\Theta} \omega^3 d\omega.$$

Таким образом, вместо формулы Планка мы получили *формулу Вина*, являющуюся ее предельным случаем при $\hbar\omega \gg \Theta$ и только в этой области частот и температур согласующуюся с опытом. До появления статистики Бозе эту трудность пытались разрешить различными искусственными гипотезами.

Другое затруднение возникло в связи с теорией электропроводности металлов и касается их теплоемкости *). Мы знаем, что электропроводность металлов объясняется наличием в металлах электронов, которые в первом приближении можно рассматривать как свободные и взаимодействие которых с решеткой кристалла ограничивается соударениями с ней. Исходя из этого представления, удалось дать теорию проводимости металлов, в частности вывести *закон Видемана — Франца* о пропорциональности коэффициентов электро- и теплопроводности металлов. Однако в рамках представлений классической статистики эта теория приводит к неправильному значению теплоемкости. Действительно, по закону равномерного распределения каждому электрону в металле нужно приписать среднюю энергию $(3/2)kT$. Значит, к средней энергии ионной решетки $3NkT$ надо добавить энергию свободных электронов. Следовательно, внутренняя энергия и теплоемкость должны быть (для одновалентного металла, где на каждый ион приходится один свободный электрон) в полтора раза больше, чем для одной решетки. Это приводит к тому, что закон Дюлонга и Пти, который, как мы видели (§ 18), объясняется учетом *одной только энергии решетки*, без учета энергии электронов не должен был бы выполняться даже при высоких температурах, а мы знаем, что он выполняется.

Это затруднение было разрешено только применением статистики Ферми.

§ 45. Принципы симметрии и антисимметрии (принцип Паули) и их формулировка в волновой механике для простейшего случая двух частиц

Мы видели выше, что и после введения основных положений квантовой теории остается ряд противоречий и трудностей принципиального характера. Эти трудности были устранены, после того как в статистическую теорию были введены изменения в согласии с представлениями, связанными с «принципом Паули» в одних случаях и «принципом симметрии» — в других. Изменения эти привели к необходимости изменения в основных положениях квантовой статистики. В первом случае, который имеет место, например, для электронов, этим путем мы приходим к так называемой *статистике Ферми*, в других случаях, например для фотонов,— к *статистике Бозе — Эйнштейна*.

---

*) О теории электропроводности металлов см.: *Лоренц Г. А.* Теория электронов и ее применение к явлениям света и теплового излучения: Пер. с англ.— 2-е изд.— М.: Гостехиздат, 1956, гл. I, § 47; *Тамм И. Е.* Основы теории электричества.— 9-е изд.— М.: Наука, 1976, § 41; *Зоммерфельд А.* Волновая механика: Строение атома и спектры: Пер. с нем.— М.: Гостехиздат, 1933, Дополнение I.

Первоначально Паули был вынужден ввести свой принцип в связи с задачей о построении периодической системы элементов, и первоначальная его формулировка относилась к *электронам в атоме*. Если состояние электрона характеризовать квантовыми числами, определяющими [в теории Бора] его орбиту и спин, то принцип Паули состоит в том, что в *атоме в каждом состоянии* (заданном четырьмя квантовыми числами) *не может быть больше одного электрона.*

Выводы из принципа Паули, касающиеся спектров сложных атомов и молекул, оказались в хорошем согласии с опытом. В дальнейшем принцип Паули был обобщен и распространен на любые системы электронов или протонов. Для других частиц, например для фотонов, вместо этого требования пришлось ввести другое — *требование симметрии волновых функций*, заменяющее принцип Паули и играющее вполне аналогичную ему роль в теории совокупности таких частиц.

Мы должны прежде всего сформулировать эти принципы и рассмотреть их содержание в рамках понятий *квантовой механики*. Нужно подчеркнуть, что принцип Паули и принцип симметрии волновых функций не являются следствием основных положений квантовой механики — уравнения Шредингера и вероятностного истолкования волновых функций, а должны быть введены в квантовую механику многих одинаковых частиц как *новые дополнительные принципы.*

Рассмотрим сначала простейший случай — систему из двух одинаковых частиц, не взаимодействующих между собой. Состояние такой системы описывается волновой функцией

$$\Psi(x_1,\ y_1,\ z_1;\ x_2,\ y_2,\ z_2),$$

зависящей от координат x_1, y_1, z_1 первой и x_2, y_2, z_2 второй частиц (для простоты мы при дальнейших рассуждениях отвлекаемся от спина частицы). Оператор Гамильтона системы равен $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$. Уравнение Шредингера для стационарных состояний системы имеет вид

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\Psi = E\Psi, \tag{45.1}$$

где E — энергия системы двух частиц. При этом оператор

$$\hat{H}_1 = -\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) + U(x_1, y_1, z_1) \tag{45.2}$$

зависит только от координат первой частицы, оператор $\hat{H}_2$ — только от координат второй частицы. Вид операторов $\hat{H}_1$ и $\hat{H}_2$ одинаковый (одинаковые частицы).

Для решения этого уравнения можно воспользоваться методом разделения переменных. Будем искать решение уравнения

(45.1) в виде произведения функций $\varphi(x_1, y_1, z_1) = \varphi(1)$ от координат одной только первой частицы и функции $\chi(x_2, y_2, z_2) = \chi(2)$ от координат одной только второй частицы (1 стоит вместо x_1, y_1, z_1, 2 — вместо x_2, y_2, z_2):

$$\Psi = \varphi(1)\chi(2). \tag{45.3}$$

Подставляя это выражение в (45.1), убедимся, что оно дает решение этого уравнения, если φ и χ удовлетворяют уравнениям

$$\hat{H}_1\varphi(1) = \varepsilon\varphi(1), \quad \hat{H}_2\chi(2) = (E - \varepsilon)\chi(2). \tag{45.4}$$

Так как частицы одинаковы, то $\hat{H}_1$ зависит от координат первой частицы так же, как $\hat{H}_2$ зависит от координат второй. Величина ε — собственное значение для первого уравнения, $(E - \varepsilon)$ — для второго. Поэтому функции $\varphi(1)$ и $\chi(2)$ представляют собой решения одного и того же уравнения Шредингера для одной частицы, но соответствующие разным собственным значениям, разным уровням энергии.

Пусть ε_α и ε_β — два собственных значения этого уравнения, т. е.

$$\hat{H}_1\psi(x, y, z) = \varepsilon\psi(x, y, z), \tag{45.5}$$

а $\psi_\alpha(x, y, z)$ и $\psi_\beta(x, y, z)$ — соответствующие им собственные функции. Тогда мы найдем два (и только два) решения уравнения Шредингера (45.1), соответствующие энергии системы, равной $E = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$. Первое решение Ψ' получим, если положим в (45.3)

$$\varphi(1) \equiv \psi_\alpha(x_1, y_1, z_1), \quad \chi(2) \equiv \psi_\beta(x_2, y_2, z_2),$$
$$\varepsilon = \varepsilon_\alpha, \quad E - \varepsilon = \varepsilon_\beta;$$

оно равно

$$\Psi' = \psi_\alpha(x_1, y_1, z_1)\psi_\beta(x_2, y_2, z_2). \tag{45.6}$$

Второе решение Ψ'' получим, если в (45.3) положим

$$\varphi(1) = \psi_\beta(x_1, y_1, z_1), \quad \chi(2) = \psi_\alpha(x_2, y_2, z_2),$$
$$\varepsilon = \varepsilon_\beta, \quad E - \varepsilon = \varepsilon_\alpha;$$

оно равно

$$\Psi'' = \psi_\beta(x_1, y_1, z_1)\psi_\alpha(x_2, y_2, z_2). \tag{45.7}$$

Первое из этих решений соответствует состоянию системы, при котором первая частица находится в состоянии ψ_α с энергией ε_α, вторая частица — в состоянии ψ_β с энергией ε_β. Второе решение изображает состояние системы, при котором первая частица находится в состоянии ψ_β, а вторая — в состоянии ψ_α. Величина $|\Psi|^2 dV_1 dV_2$ дает в том и другом случае, в согласии с общими положениями волновой механики, вероятность того, что первая частица находится в объеме $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$, вторая — в объеме $dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2$.

Таким образом, для нашей системы, состоящей из двух частиц, мы имеем случай «кратных» собственных значений энергии. Одному и тому же собственному значению энергии $E = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$ соответствуют два различных состояния системы — две различные волновые функции: Ψ' и Ψ''. Такая кратность собственных значений («вырождение») всегда связана с некоторой симметрией системы. В нашем случае она связана с *симметрией (одинаковостью) частиц*, выражающейся в том, что оператор Гамильтона системы (даже в случае наличия взаимодействия между частицами) симметричен, т. е. не изменяется при перестановке координат частиц.

Поскольку уравнение Шредингера (45.1) линейно и однородно, решением его, соответствующим той же энергии системы E, будет любая линейная комбинация Ψ решений Ψ' и Ψ'':

$$\Psi = c'\Psi' + c''\Psi'' = c'\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + c''\psi_\beta(1)\psi_\alpha(2). \quad (45.8)$$

Каждой такой функции должно соответствовать определенное состояние системы.

Дело будет, однако, обстоять иначе, если мы введем принцип Паули. Если наши частицы — электроны (или протоны, но не фотоны), то, как сказано выше, в силу этого принципа возможны только такие состояния системы, при которых нет двух частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Это значит, что возможны состояния системы, соответствующие не всем решениям уравнения Шредингера, а из этих решений нужно выбрать некоторые так, чтобы соблюсти принцип Паули.

Для системы из двух частиц такой выбор сделать очень просто. Среди волновых функций (45.8) нашей системы есть функция

$$\Psi_A = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1); \quad (45.9)$$

это — антисимметричная функция. При перестановке координат двух частиц она меняет знак. Она равна нулю, если обе частицы находятся в одинаковых состояниях. Поэтому принцип Паули в волновой механике выражают так: принимают, что из всех допустимых с точки зрения уравнения Шредингера состояний возможны только состояния, изображаемые *антисимметричными* волновыми функциями. Отсюда принцип Паули в первоначальной формулировке получается сразу; невозможность для двух электронов находиться в одном и том же состоянии выражается в том, что тогда волновая функция системы — нуль.

«Антисимметричное» состояние системы из двух электронов с волновой функцией Ψ_A (45.9), допускаемое принципом Паули, уже не может быть истолковано так, что при нем первый электрон находится в состоянии ψ_α, а второй — в состоянии ψ_β (или наоборот). Можно только сказать, что при этом *какой-то один* электрон находится в состоянии α, а *какой-то другой* — в состоянии β.

Заметим в связи с этим, что вероятность определенного положения электронов в объемах dV_1 и dV_2 дается выражением

$$|\Psi_A|^2 dV_1 dV_2. \tag{45.10}$$

Данную величину можно было бы понимать так: это вероятность того, что один электрон (а не какой-то определенный, например первый) находится в объеме dV_1, другой — в объеме dV_2. Тогда вероятность нужно, очевидно, нормировать так:

$$\int_V dV_2 \int |\Psi_A|^2 dV_1 = 1. \tag{45.11}$$

При этом внутренний интеграл берется при условии $x_1 < x_2$, $y_1 < y_2$, $z_1 < z_2$, а внешний — по всем возможным значениям x_2, y_2, z_2, так как при этом учтены все возможные состояния системы.

Однако удобнее (45.10) понимать как вероятность первой частицы (электрону) быть в объеме dV_1, второй — в объеме dV_2. При этом нужно только взять такое нормирование:

$$\int_V dV_2 \int_V |\Psi_A|^2 dV_1 = 1, \tag{45.12}$$

где интегрирование производится по всем возможным значениям координат обеих частиц. Легко видеть, что, поскольку $|\Psi_A|^2$ — симметричная величина, математические ожидания любых симметричных в координатах частиц (а только такие величины и имеют смысл) будут при обоих способах определения вероятности одинаковы.

Таким образом, принцип Паули в его квантовомеханической формулировке требует *отказа от индивидуализации частиц*. Мы исходили из того, что две одинаковые частицы (например, два электрона) *абсолютно не отличимы* друг от друга. Это нашло себе выражение в том, что мы считали оператор Гамильтона системы $\hat{H}$ симметричной функцией координат (и спинов) частиц. Если две частицы поменять местами, то результат такого обмена никак нельзя обнаружить. С этой точки зрения отказ от индивидуализации частиц естествен. Можно думать, что к этому выводу должна прийти всякая удовлетворительная теория, от которой мы вправе требовать, чтобы два *неразличимых никакими опытами* состояния она рассматривала как *одно и то же состояние*.

Кроме антисимметричной функции (45.9), среди функций (45.8) есть еще функция *симметричная*:

$$\Psi_S = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2), \tag{45.13}$$

не изменяющаяся при перестановке координат частиц. Допущение, что для системы возможны только состояния, описываемые

симметричными функциями, также ведет к отказу от индивидуализации частиц и приводит к статистике Бозе — Эйнштейна, имеющей место, в частности, для фотонов.

§ 46. Принцип Паули и принцип симметрии в волновой механике системы, состоящей из многих одинаковых частиц

Изложенные соображения нетрудно обобщить на случай системы, состоящей из N частиц. Предположим сначала, что взаимодействие между частицами можно не рассматривать, и опять отвлечемся от спина частиц. Гамильтонов оператор системы равен

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \ldots + \hat{H}_N, \tag{46.1}$$

причем оператор $\hat{H}_i$ действует на координаты i-й частицы. Все операторы $\hat{H}_i$ одинаковы, только действуют на функции координат разных частиц. Состояние системы описывается волновой функцией

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N) \equiv \Psi(1, 2, \ldots, N), \tag{46.2}$$

удовлетворяющей для стационарного состояния системы уравнению

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{46.3}$$

причем E — энергия системы в этом состоянии.

Воспользовавшись, как и раньше, методом разделения переменных, получим одно из решений задачи в виде

$$\Psi = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\ldots\psi_\omega(N), \tag{46.4}$$

где $\psi_\alpha, \psi_\beta, \ldots, \psi_\omega$ — собственные функции уравнения Шредингера для одной частицы, удовлетворяющие уравнению

$$\hat{H}_i\psi = \varepsilon_i\psi \tag{46.5}$$

и соответствующие собственным значениям $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \ldots, \varepsilon_\omega$, причем $\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta + \ldots + \varepsilon_\omega = E$. Другие решения уравнения (46.3), соответствующие тому же значению E, получаются путем всех возможных перестановок координат частиц в выражении (46.4); в результате будем иметь

$$\Psi' = \psi_\alpha(2)\psi_\beta(1)\ldots\psi_\omega(N), \quad \Psi'' = \psi_\alpha(3)\psi_\beta(1)\ldots\psi_\omega(N), \text{ и т. д.}$$

Если все состояния $\psi_\alpha, \psi_\beta, \ldots, \psi_\omega$ различны, мы получим таким путем всего $N!$ различных функций, т. е. собственное значение E, в этом случае $N!$-кратное. Наиболее общее решение получим, если составим линейную однородную (с произвольными коэф-

фициентами) функцию из всех этих собственных функций, т. е. выражение

$$\sum c_k \Psi^{(k)}. \tag{46.6}$$

Если через $P\Psi$ обозначить функцию, получающуюся из функции (46.4) с помощью некоторой перестановки координат частиц, то общее решение (46.6) можно записать в виде

$$\sum_P c_P P\Psi, \tag{46.7}$$

где сумма распространяется на все возможные перестановки. Сама функция Ψ также входит в эту сумму; она находится в результате «тождественной перестановки» $P=1$ (т. е. отсутствия всяких изменений в функции Ψ). Эту тождественную перестановку тоже нужно включить в число возможных перестановок.

Среди функций (46.7) есть две функции: симметричная и антисимметричная. *Симметричная* функция соответствует случаю, когда все $c_P = 1$:

$$\Psi_S = \sum_P P\Psi, \tag{46.8}$$

т. е. она не меняется при любой перестановке координат частиц. При перестановках в этой функции меняются местами только члены суммы. *Антисимметричная* функция Ψ_A соответствует выбору $c_P = 1$, если перестановка P состоит из четного числа транспозиций (перестановок двух частиц), и $c_P = -1$, если P состоит из нечетного числа транспозиций. Эта функция имеет вид

$$\Psi_A = \sum_P (\pm P\Psi), \tag{46.9}$$

где в сумме все члены, соответствующие четным P, нужно брать со знаком плюс, соответствующие нечетным P,— со знаком минус. Функция Ψ_A только меняет знак при перестановке координат любой пары частиц, так как при этом все члены суммы меняют знак, поскольку ко всем перестановкам прибавляется одна транспозиция.

В случае отсутствия взаимодействия, когда Ψ имеет вид (46.4), по определению детерминанта Ψ_A, очевидно, можно записать в виде

$$\Psi_A = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\beta(1) & \dots & \psi_\omega(1) \\ \psi_\alpha(2) & \psi_\beta(2) & \dots & \psi_\omega(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_\alpha(N) & \psi_\beta(N) & \dots & \psi_\omega(N) \end{vmatrix}. \tag{46.10}$$

Если среди состояний α, β, ..., ω есть хотя бы два одинаковых, то $\Psi_A = 0$, так как в этом случае в (46.9) попарно равны члены, отличающиеся знаком. Это видно сразу и из (46.10), так как в этом случае в детерминанте получаются два одинаковых столб-

ца. Следовательно, если мы потребуем, чтобы состояние системы электронов описывалось всегда антисимметричными волновыми функциями, то тем самым мы потребуем выполнения принципа Паули в виде запрета нескольким электронам находиться в одном и том же квантовом состоянии. Таким образом, принцип («запрет») Паули выражается в квантовой механике в том, что допускаются *только антисимметричные* волновые функции.

Как уже указывалось, совокупность электронов описывается антисимметричными функциями; для них имеет место принцип Паули. Из элементарных частиц принципу Паули подчиняются также совокупности протонов, нейтроны и нейтрино. Состояние совокупности фотонов описывается *симметричными* волновыми функциями.

Исходя из требований инвариантности по отношению к преобразованиям Лоренца уравнений квантовой механики для элементарных частиц, Паули показал, что симметрия или антисимметрия волновых функций совокупностей элементарных частиц связана с тем, какой спин имеют элементарные частицы. При этом под спином для частиц, имеющих отличную от нуля массу покоя, понимается момент количества движения, которым обладает покоящаяся частица. Если же масса покоя равна нулю (фотоны), то спином частицы называется наименьший момент количества движения, который может иметь частица [Квадрат вектора спина определяется выражением $\hbar^2 s(s+1)$, где s — характерное для каждого вида частиц целое или полуцелое положительное число (в соответствии с этим говорят, что частица обладает *целым* или *полуцелым* спином). Если масса покоя частицы не равна нулю, то при заданном s проекция спина на заданное направление z может пробегать значения $s, s-1, \ldots, -s$ — всего $2s+1$ значений. Большинство элементарных частиц — электроны, протоны, нейтроны, мюоны, нейтрино и их античастицы, а также все гипероны (Λ, Σ, Ξ) — обладают спином 1/2. Спин π- и K-мезонов равен 0. Фотоны обладают спином $s=1$, причем s_z может принимать только два значения: $s_z = \pm 1$ *).]

Паули показал **), что для элементарных частиц с *полуцелым спином* волновые функции — *антисимметричные*, для элементарных частиц с *целым спином* — *симметричные*.

Пусть теперь мы имеем совокупность частиц, каждая из которых состоит из нескольких элементарных частиц (например,

---

[*) О смысле момента количества движения в квантовой механике см.: *Блохинцев Д. И.* Основы квантовой механики.— 6-е изд.— М.: Наука, 1983; *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика (нерелятивистская теория).— 3-е изд.— М.: Наука, 1974.— (Теоретическая физика, т. III); *Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Квантовая электродинамика.— 2-е изд.— М.: Наука, 1980.— (Теоретическая физика, т. IV).

**) См.: *Паули В.* Труды по квантовой теории: Статьи 1928—1958.— М.: Наука, 1977, с. 354.]

атомарный водород или газ, состоящий из молекул), и будем в нашем рассмотрении трактовать каждую из таких частиц как *неделимую*. Тогда состояние системы должно описываться волновыми функциями: *симметричной* относительно координат таких сложных частиц, если каждая частица состоит из *четного* числа элементарных частиц, подчиняющихся запрету Паули, и *антисимметричной* относительно координат, если каждая частица состоит из *нечетного* числа элементарных частиц. Действительно, в первом случае переставляя две частицы, мы тем самым совершаем перестановку четного числа элементарных частиц, и потому антисимметричная (по отношению к их координатам) волновая функция не должна меняться при перестановках сложных частиц — она должна быть симметричной относительно координат этих сложных частиц. Во втором случае перестановка сложных частиц состоит в перестановке нечетного числа элементарных частиц и потому должна менять знак волновой функции. Другими словами, волновая функция должна быть антисимметричной функцией координат сложных частиц. Являются ли частицы элементарными или совокупностью определенного числа элементарных — имеет существенное значение для «статистики» этих частиц (т. е. выбора симметричных или антисимметричных состояний). Если в состав системы входят частицы первого и второго рода, то волновая функция системы должна быть симметричной по отношению к перестановке координат частиц первого рода и антисимметричной по отношению к перестановке координат частиц второго рода.

Допущение только симметричных или только антисимметричных волновых функций может быть истолковано как *отказ от индивидуализации частиц*. Это отсутствие индивидуализации и отличает статистику Ферми антисимметричных волновых функций, получающуюся в случае наличия запрета Паули, и статистику Бозе — Эйнштейна, соответствующую симметричным волновым функциям, от классической. В классической статистике состояния, получающиеся одно из другого путем обмена частиц, рассматривались как *различные*. Именно, если n_α частиц находятся в состоянии ψ_α, n_β — в состоянии ψ_β и т. д., n_ω — в состоянии ψ_ω, так что $n_\alpha + n_\beta + \ldots + n_\omega = N$, то таким значениям соответствует $\frac{N!}{n_\alpha!\, n_\beta! \ldots n_\omega!}$ различных состояний, отличающихся одно от другого *только перестановкой частиц*. В случае *симметричных* волновых функций совокупности чисел n_α, n_β, ..., n_ω соответствует *только одно состояние*, описываемое симметричной волновой функцией. В случае *антисимметричных* волновых функций, когда кроме отказа от индивидуализации принимается еще запрет Паули, совокупности чисел n_α, n_β, ..., n_ω соответствует *одно* состояние, когда все числа n_α, n_β, ..., n_ω равны либо нулю, либо единице, и *ни одного* состояния, когда хотя бы одно из чисел

n_α, n_β, ..., n_ω больше единицы (т. е. когда две и больше частиц находятся в одном и том же состоянии).

Перенумеруем состояния отдельных частиц и будем через n_1, n_2, ..., n_k по-прежнему обозначать числа частиц в этих состояниях. Совокупность чисел n_1, n_2, ..., n_k определяет некоторое состояние всей системы, содержащей N частиц. Ясно, что

$$\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N.$$

Обозначим через $\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots)$ число возможных состояний системы, соответствующих заданным числам n_1, n_2, n_3, ... Величину $\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots)$ можно назвать *кратностью* этого состояния системы, понимая при этом кратность (в противоположность прежнему) как число состояний системы, совместимых с принципом симметрии или антисимметрии и соответствующих данным n_1, n_2, n_3, ... В случае отсутствия требования симметрии (или антисимметрии) — в случае «классической» (в этом смысле) статистики величина Ω дает общее число таких состояний; она равна

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = \frac{N!}{n_1!\, n_2!\, n_3! \ldots}. \tag{46.11}$$

В случае статистики Бозе — Эйнштейна

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = 1 \quad \text{для всех} \quad n_1, n_2, n_3, \ldots \tag{46.12}$$

В случае статистики Ферми

$$\begin{aligned} &\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = 1, && \text{если все} \quad n_k \leqslant 1, \\ &\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = 0, && \text{если хотя бы одно} \quad n_k > 1. \end{aligned} \tag{46.13}$$

Изложенные формулировки остаются без изменения и в том случае, когда учитывается взаимодействие между частицами. Оператор Гамильтона, хотя уже и не может быть представлен в виде (46.1), по-прежнему симметричен относительно координат частиц. Поэтому из любого решения Ψ уравнения Шредингера путем перестановки координат частиц мы снова получаем решение того же уравнения, так что формулы (46.7)—(46.9) сохраняют силу и здесь. Только в этом случае частные решения уже не могут быть найдены методом разделения переменных, так что формулы (46.4) и (46.10) не имеют места.

До сих пор мы отвлекались от спина (и связанного с ним магнитного момента) электрона. Если его учесть, то формулировка принципа Паули для электронов (или вообще частиц со спином) остается прежней. Волновая функция системы должна менять знак при перестановке *всех величин*, определяющих два электрона, т. е. при перестановке их *координат* и переменных, определяющих их *спин*. Мы должны, таким образом, в данном случае

определять состояние частиц волновой функцией, зависящей, кроме координат, еще от «спиновой переменной», могущей принимать два значения. Если же мы будем определять состояние электрона *не полно* — волновыми функциями, зависящими *только от координат*, то в каждом так определенном состоянии могут быть *два* электрона с двумя разными направлениями спина.

Как уже указывалось, ограничение симметричными и антисимметричными функциями не вытекает из уравнений квантовой механики. Необходимо поэтому показать, что оно им не противоречит. Именно, нужно показать, что если система в определенный момент находится в состоянии, описываемом симметричной (или антисимметричной) функцией, то при дальнейшем изменении состояния системы, происходящем по законам квантовой механики, состояние ее будет для любого момента времени описываться опять симметричной (или антисимметричной) функцией. Доказательство этого положения следующее.

Волновая функция системы подчиняется уравнению Шредингера

$$\hat{H}\Psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \tag{46.14}$$

причем оператор $\hat{H}$ — симметричный по отношению к координатам частиц; он может (для неизолированной системы) зависеть и от времени. Пусть $\Psi(t)$ — решение этого уравнения и пусть значение этого решения, при $t=0$ равное $\Psi(0)$,— антисимметричная функция, так что если T обозначает операцию перестановки координат двух каких-либо частиц (транспозицию), то

$$T\Psi(0) = -\Psi(0). \tag{46.15}$$

Рассмотрим функцию

$$\Phi(t) = T\Psi(t) + \Psi(t). \tag{46.16}$$

В силу (46.15) $\Phi(0)=0$; кроме того, так как сумма двух решений $\Psi(t)$ и $T\Psi(t)$ уравнения Шредингера (46.14), равная $\Phi(t)$, есть также его решение, то отсюда следует, что $\Phi(t)=0$. Действительно, умножая уравнение

$$\hat{H}\Phi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Phi}{\partial t}$$

на сопряженную функцию Φ^*, а сопряженное ему уравнение — на Φ, складывая и интегрируя по всем значениям координат, получим

$$-\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial t}\int \Phi^*\Phi\, d\tau = \int \{\Phi\hat{H}^*\Phi^* - \Phi^*\hat{H}\Phi\}\, d\tau,$$

где $d\tau = dx_1 dy_1 \ldots dz_N$. В силу самосопряженности оператора $\hat{H}$

правая часть уравнения равна нулю, так что

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \Phi^*\Phi\, d\tau = 0$$

и, значит,

$$\int \Phi^*\Phi\, d\tau = \text{const};$$

так как при $t = 0$ функция $\Phi = 0$, то

$$\int \Phi^*\Phi\, d\tau = \int |\Phi|^2\, d\tau = 0,$$

т. е. $\Phi = 0$ для любого t, или

$$T\Psi(t) = -\Psi(t).$$

А это значит, что функция Ψ остается антисимметричной для любого t. Доказательство для случая симметрии такое же.

§ 47. Возможные квантовые состояния частицы в сосуде

В дальнейшем мы будем применять квантовую статистику к газу, т. е. к совокупности невзаимодействующих частиц. Поэтому мы рассмотрим, какие состояния может иметь согласно квантовой теории частица, находящаяся внутри сосуда (который для простоты будем считать кубом со сторонами, равными L) с непроницаемыми стенками. Такие стенки осуществляются при помощи «потенциального барьера», т. е., другими словами, потенциальная энергия частицы внутри сосуда — нуль, при приближении же к стенкам быстро растет до бесконечности. При этом, чтобы обеспечить полную невозможность прохождения частицы через барьер, в квантовой теории необходимо принять, что этот барьер именно *бесконечно высокий*. (В классическом случае он должен быть для этого только достаточно высоким.)

Состояние частицы описывается волновой функцией ψ, удовлетворяющей уравнению Шредингера для стационарных состояний. Внутри сосуда, где потенциальная энергия — нуль, это уравнение имеет вид

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0. \tag{47.1}$$

Волновое число k связано с импульсом частицы p и ее энергией ε в этом стационарном состоянии соотношениями де Бройля:

$$k = \frac{p}{\hbar}, \quad k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}. \tag{47.2}$$

На стенках сосуда должны быть выполнены граничные условия

$$\psi = 0, \tag{47.3}$$

выражающие невозможность проникновения частицы через стенки.

Как мы видели (§ 20), уравнение (47.1) при граничных условиях (47.3) имеет следующее решение:

$$\psi = \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \tag{47.4}$$

удовлетворяющее граничным условиям на стенках, т. е. при

$$x = 0, \quad y = 0, \quad z = 0 \quad \text{и} \quad x = L, \quad y = L, \quad z = L,$$

если

$$k_x = \frac{\pi\rho}{L}, \quad k_y = \frac{\pi\sigma}{L}, \quad k_z = \frac{\pi\tau}{L}; \quad \rho, \sigma, \tau = 1, 2, 3, \ldots \tag{47.5}$$

Подставляя (47.4) в уравнение (47.1), убеждаемся, что (47.4) удовлетворяет этому уравнению, если

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (\rho^2 + \sigma^2 + \tau^2). \tag{47.6}$$

Можно показать, что таким образом мы получаем полную систему решений уравнения (47.1). Каждому из них соответствует возможное состояние частицы с импульсом

$$p^2 = (\hbar k)^2 = \left(\frac{\hbar\pi}{L}\right)^2 (\rho^2 + \sigma^2 + \tau^2) \tag{47.7}$$

и энергией

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Число $dZ(p)$ стационарных состояний с импульсом в промежутке p, $p + dp$ можно найти совершенно так же, как число нормальных колебаний в § 20. Оно равно числу точек пространственной кубической решетки (с ячейкой, сторона которой равна $\hbar\pi/L$), расположенных в зазоре между двумя сферами радиусов p и $p + dp$, которые лежат в положительном октанте. Поэтому это число равно отношению объема шарового слоя к объему ячейки $(\hbar\pi/L)^3 = (\hbar\pi)^3/V$, т. е.

$$dZ(p) = \frac{4\pi p^2 dp}{8(\hbar\pi/L)^3} = \frac{V p^2 dp}{2\pi^2\hbar^3}, \tag{47.8}$$

где $V = L^3$ — объем сосуда. Выражая это число через энергию частицы ε, получим

$$dZ(\varepsilon) = \frac{V m^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3}. \tag{47.8а}$$

Заметим, что, поскольку мы пользовались скалярным волновым уравнением (47.1), в котором спин электрона не учтен, для электронов нужно еще отдельно учесть, что состояния электронов могут отличаться направлением спина. Учет этого обстоятельства ведет к необходимости удвоить число возможных состо-

яний (47.8а) соответственно двум возможным независимым направлениям спина. Это дает

$$dZ(\varepsilon) = BV\varepsilon^{1/2}d\varepsilon, \quad B = \frac{2^{1/2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}. \tag{47.9}$$

Применяя эти выводы к фотонам, нужно иметь в виду, что выражение (47.8) сохраняется и здесь. Его нужно только удвоить, чтобы учесть возможность поляризации фотона (§ 20). Однако для фотона импульс и энергия уже связаны не соотношением (47.7), вытекающим из механики Ньютона, а соотношением

$$p = \frac{\varepsilon}{c} \tag{47.10}$$

(где c — скорость света), вытекающим из релятивистской механики для частицы с массой покоя, равной нулю. Поэтому уравнение (47.9) в этом случае не имеет места, а должно быть заменено уравнением

$$dZ(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2c^3\hbar^3}\varepsilon^2d\varepsilon. \tag{47.11}$$

§ 48. Применение статистики Бозе к фотонному газу

Переходя к приложениям изложенных общих положений, рассмотрим прежде всего излучение. Будем рассматривать его, с точки зрения представления о *фотонах*, как своеобразный «фотонный» газ, и поставим себе задачу найти плотность излучения $\varepsilon_\omega d\omega$ в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$ при термодинамическом равновесии.

Мы видели (§ 43), что, рассматривая излучение как электромагнитные волны и применяя к ним квантовую теорию, мы получаем формулу Планка для спектральной плотности равновесного излучения, вполне согласующуюся с опытом. Исходя же из представления о фотонах и пользуясь классическим выражением Максвелла — Больцмана для среднего числа частиц с определенной энергией, мы пришли к неправильной формуле Вина для плотности равновесного излучения. Как уже указано, разрешение этой трудности дало только введение статистики Бозе — Эйнштейна, применение которой к фотонам дает правильное планковское выражение для плотности равновесного излучения.

Таким образом, оказывается, что представление об излучении как о квантованных волнах и представление о нем как о фотонном газе, подчиняющемся принципу симметрии, т. е. статистике Бозе — Эйнштейна, в рассматриваемом вопросе о равновесии совершенно эквивалентны. Заметим, что эквивалентность этих двух представлений не ограничивается рассматриваемым здесь частным вопросом, а представляет собой общее положение квантовой теории света.

Исторически статистика Бозе возникла именно в связи с решением задачи о равновесном излучении с точки зрения представления о фотонах еще до ясной формулировки общих принципов квантовой механики многих тел и принципа Паули.

Пусть в замкнутой, идеально отражающей оболочке находится излучение — совокупность фотонов. Рассматриваем фотоны (§ 44) как частицы с энергией $\varepsilon = \hbar\omega$ и импульсом $p = \hbar\omega/c$. Тогда число возможных квантовых состояний фотона с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ или, что то же, с частотой в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ согласно (47.11) равно

$$dZ = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2 c^3 \hbar^3} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{48.1}$$

Если среднее число фотонов в определенном состоянии с энергией ε равно $\bar{n} = \bar{n}(\varepsilon)$, то энергия этих фотонов равна

$$\varepsilon\bar{n} = \hbar\omega\bar{n}. \tag{48.2}$$

Следовательно, интересующая нас энергия в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$ равна $\varepsilon\bar{n}\,dZ$, а плотность ее равна

$$e_\omega d\omega = \frac{\varepsilon\bar{n}\,dZ}{V} = \frac{\hbar\bar{n}\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{48.3}$$

Задача заключается, таким образом, в отыскании среднего числа частиц $\bar{n}(\varepsilon)$ или, поскольку уровни энергии частицы (фотона) в нашем случае дискретны,— в отыскании среднего числа частиц $\bar{n}_k = \bar{n}(\varepsilon_k)$ в состоянии с энергией ε_k.

Для решения этой задачи мы предполагаем, что наш ящик с излучением помещен в термостат. Тогда вероятность состояния излучения, которое определено заданием чисел частиц n_1, n_2, n_3, ... в различных возможных состояниях, дается каноническим выражением

$$W(n_1, n_2, n_3, \ldots) = e^{(\Psi - E)/\Theta}\Omega, \tag{48.4}$$

причем энергия системы

$$E = \sum n_k\varepsilon_k.$$

Поскольку мы принимаем здесь статистику Бозе, каждой совокупности чисел n_1, n_2, n_3, ... соответствует только одно возможное состояние системы:

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots) = 1.$$

Поэтому вероятность состояния можно записать в виде

$$W(n_1, n_2, n_3, \ldots) = \exp\left\{\frac{\Psi - n_1\varepsilon_1 - n_2\varepsilon_2 - n_3\varepsilon_3 - \ldots}{\Theta}\right\}. \tag{48.5}$$

В рассматриваемом нами случае фотонов условие постоянства числа частиц $\sum_k n_k = N$ не имеет места, потому что фотоны могут исчезать и появляться (при испускании и поглощении света),

и общее число их ничем не фиксировано. Таким образом, в этом случае числа n_1, n_2, n_3, ... представляют собой *независимые переменные*, определяющие состояние системы. Кроме того, выражение (48.5) показывает, что вероятность состояния имеет вид произведения множителей типа $\text{const}\cdot e^{-\varepsilon_k n_k/\Theta}$. Это значит, что переменные n_k представляют собой *статистически независимые* величины. Вероятность определенного значения каждого n_k ($n_k = 0, 1, 2, \ldots$) дается выражением

$$C_k e^{-n_k\varepsilon_k/\Theta}, \tag{48.6}$$

где C_k — нормирующий множитель, определяемый из уравнения

$$C_k \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-n_k\varepsilon_k/\Theta} = 1. \tag{48.7}$$

Поэтому средние числа частиц в разных состояниях системы могут быть найдены независимо друг от друга.

Среднее число этих частиц в k-м состоянии равно

$$\bar{n}_k = C_k \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-n_k\varepsilon_k/\Theta} = \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-n_k\varepsilon_k/\Theta}\left[\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-n_k\varepsilon_k/\Theta}\right]^{-1}.$$

Обозначая $\exp(-\varepsilon_k/\Theta)$ через q_k ($q_k \leqslant 1$), имеем

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k q_k^{n_k}\left[\sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k}\right]^{-1}. \tag{48.8}$$

Это выражение — того же типа, что и в § 37. Обозначив $\sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k}$ через z, получим, как легко видеть из (48.8),

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln z}{\partial q_k}.$$

Но величина

$$z = \sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k} = \frac{1}{1-q_k};$$

поэтому, логарифмируя и дифференцируя, находим

$$\bar{n}_k = \frac{q_k}{1-q_k} = \frac{1}{e^{\varepsilon_k/\Theta} - 1} \tag{48.9}$$

или, в наших первоначальных обозначениях,

$$\bar{n} = \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon/\Theta} - 1} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\Theta} - 1}. \tag{48.10}$$

Подставляя в (48.3), получаем формулу Планка:

$$e_\omega d\omega = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/\Theta} - 1)}.$$

§ 49. Статистика Ферми для случая «вырождения» газа

Рассмотрим совокупность N электронов, заключенных в сосуде. Стенки сосуда мы рассматриваем как *бесконечно высокий* потенциальный барьер (§ 47), обеспечивающий невозможность выхода электронов из сосуда. Взаимодействием электронов между собой будем пренебрегать. Так в первом приближении можно рассматривать электроны в металле. Мы начнем с рассмотрения случая *очень низких температур*, когда все существенные величины могут быть получены весьма просто.

Состояние нашей системы мы определяем заданием чисел частиц n_1, n_2, n_3,... в состояниях с энергиями ε_1, ε_2, ε_3,... Каждой совокупности чисел n_1, n_2, n_3, ..., в которой все n_k либо нули, либо единицы, соответствует одно (антисимметричное) состояние системы. Состояния же системы, при которых хотя бы одно из чисел n_k больше единицы, невозможны в силу принципа Паули.

Вероятность состояния нашей системы, соответствующего определенным значениям n_1, n_2, n_3, ..., если она помещена в термостат, дается каноническим выражением

$$W(n_1, n_2, n_3, \ldots) = e^{(\Psi-E)/\Theta}\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots), \qquad (49.1)$$

где $\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots)$ — кратность состояния. В нашем случае в согласии со сказанным выше (§ 46) $\Omega = 1$, если все $n_k \leqslant 1$, и $\Omega = 0$, если хотя бы одно $n_k > 1$. Так как мы отвлекаемся от взаимодействия частиц, то энергия системы E равна сумме энергий всех частиц:

$$E = \sum n_k \varepsilon_k;$$

кроме того, очевидно,

$$\sum n_k = N.$$

Из (49.1) вытекает, что для очень низкой температуры Θ сколько-нибудь заметной вероятностью (близкой к единице) обладает состояние с наименьшей возможной энергией; вероятность других состояний очень мала. Область температур, когда это имеет место, называется областью «вырождения» газа. Ввиду наличия запрета Паули наименьшая возможная энергия E_0 в отличие от классического случая положительна, а не равна нулю. Состояние, совместимое с запретом Паули и обладающее наименьшей энергией, получится, очевидно, когда $n_k = 1$ для N наинизших уровней энергии частицы, другими словами, если электронами «занято» N наинизших уровней. Эту наименьшую энергию E_0 (ее называют нулевой энергией) легко найти.

Число состояний электрона (число уровней) с энергией его между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ согласно (47.9) равно

$$dZ(\varepsilon) = VB\varepsilon^{1/2}d\varepsilon,$$

где $B = 2^{1/2}m^{3/2}/\pi^2\hbar^3$. В каждом из N низших состояний находится

один электрон; поэтому

$$E_0 = \sum_{k=1}^{N} \varepsilon_k = \int_0^{\zeta_0} \varepsilon\, dZ(\varepsilon) = \frac{2}{5} BV\zeta_0^{5/2}, \tag{49.2}$$

где ζ_0 — энергия наивысшего занятого уровня. Кроме того, число занятых уровней равно общему числу электронов, так что

$$N = \int_0^{\zeta_0} dZ(\varepsilon) = \frac{2}{3} BV\zeta_0^{3/2}. \tag{49.3}$$

Подставив значение B, получаем отсюда

$$\zeta_0 = \left(\frac{3N}{2BV}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{49.4}$$

Таким образом, ζ_0 определяется массой частицы (электрона) m и концентрацией газа N/V.

Разделив (49.2) на (49.3), находим (при учете спина)

$$E_0 = \frac{3N\zeta_0}{5} = \frac{3\hbar^2 N}{10m}\left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{49.5}$$

В отличие от классического случая, когда $\bar{E} = (3/2)N\Theta$, мы видим, что в статистике Ферми при понижении температуры средняя энергия $\bar{E}$ стремится к значению E_0, зависящему *только от концентрации* газа. Это стремление энергии к предельному значению, как можно показать (§ 51), происходит достаточно быстро, так что при переходе к области вырождения теплоемкость $C_v = \partial\bar{E}/\partial T$ стремится к нулю. (Конечно, это еще не вытекает из стремления энергии к постоянному значению, так как если бы, например, $\bar{E}$ равнялось $E_0 + \text{const} \cdot T$, то C_v была бы отлична от нуля).

Постараемся дать грубую оценку верхнего предела области температур, при которых имеет место вырождение газа. Чтобы вырождение имело место, вероятность любого состояния с энергией E_1, отличного от состояния с минимальной энергией, должна быть исчезающе мала по сравнению с вероятностью этого последнего, т. е.

$$e^{(\Psi - E_0)/\Theta} \gg e^{(\Psi - E_1)/\Theta},$$

или

$$e^{(E_1 - E_0)/\Theta} \gg 1 \tag{49.6}$$

За состояние с энергией E_1 мы можем взять уже состояние, при котором один из занятых уровней освобожден и бывший на нем электрон получает энергию, бо́льшую чем энергия ζ_0 последнего занятого уровня. В этом случае энергия E_1, очевидно, порядка $E_0 + \zeta_0$. Так что в случае вырождения должно быть выполнено

условие $\zeta_0/\Theta \gg 1$ или, с учетом (49.4),

$$\frac{\hbar^2}{2m\Theta}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3} \approx \frac{\hbar^2}{m\Theta}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \gg 1. \tag{49.7}$$

Таким образом, область вырождения простирается до более высоких температур при малой массе частиц (электроны) и при большой концентрации N/V. Для электронного газа в металле, где концентрация N/V очень велика (примерно один электрон на ион решетки), вырождение имеет место вплоть до десятков тысяч кельвинов, т. е. во всяком случае для всех температур, когда металл является твердым телом. Этим разрешается в теории металлов основное затруднение, состоящее в том, что теплоемкость металла равна 6 кал/(моль · К), т. е. теплоемкости кристаллической решетки, а электроны практически не вносят ничего в значение теплоемкости. Действительно, электронный газ в металле вырожден, а, как указано выше, теплоемкость его в этом случае очень мала (по сравнению с теплоемкостью, определяемой решеткой). Это заключение без существенных изменений сохраняется и в более совершенной теории, учитывающей взаимодействие электронов с ионами кристаллической решетки металла.

В случае обычных газов (состоящих из таких атомов или молекул, которые подчиняются статистике Ферми), ввиду малой концентрации газов и большой массы молекул, условие вырождения далеко не выполнено, вплоть до температуры сжижения газов. Наоборот, в этих случаях мы имеем дело с областью таких концентраций и таких высоких температур, когда статистика Ферми приводит к результатам, совпадающим с классическими (§ 51). Поэтому для обычных газов, поскольку речь идет об энергии поступательного движения их частиц, можно пользоваться классической статистикой.

Найдем еще давление вырожденного электронного газа. Для этого надо знать его свободную энергию Ψ. При вырождении $e^{(\Psi-E_0)/\Theta} \approx 1$, и следовательно, в этом случае можно положить

$$\Psi = E_0. \tag{49.8}$$

Но в силу (49.5) E_0 пропорциональна $V^{-2/3}$ и, следовательно,

$$\Psi = E_0 = \text{const} \cdot V^{-2/3}. \tag{49.9}$$

Отсюда, пользуясь общим выражением для давления, имеем

$$p = -\frac{\partial\Psi}{\partial V} = \frac{2}{3}\,\text{const}\,V^{-5/3},$$

или, разделив на E_0,

$$pV = \frac{2}{3}E_0. \tag{49.10}$$

Таким образом, связь давления с энергией в точности та же, что

и в классической теории обыкновенного газа (хотя E_0, конечно, зависит от температуры и концентрации совсем иначе). Это и неудивительно, потому что это соотношение для идеального газа получается на основании самых общих положений (теорема импульсов, равновероятность всех направлений скоростей частиц), так что его вид должен быть тем же и в случае применения принципа Паули.

§ 50. Парамагнетизм электронного газа и парамагнитные свойства щелочных металлов

Классическая теория парамагнетизма газов Ланжевена*) дает магнитную восприимчивость, обратно пропорциональную абсолютной температуре. Однако для ряда металлов, например для щелочных, экспериментально обнаружены парамагнитные свойства, причем для этих металлов магнитная восприимчивость в широких пределах оказывается *не зависящей от температуры*.

Объяснение этого факта было дано Паули в 1927 г. Он предположил, что парамагнетизм в этих случаях вызывается не магнитными моментами ионов решеток, а магнитными моментами, связанными со *спином электронов проводимости*, другими словами, объясняется магнетизмом электронного газа. При этом для объяснения независимости парамагнетизма от температуры существенно, что электронный газ можно рассматривать как *вырожденный газ Ферми*.

Найдем магнитную восприимчивость вырожденного электронного газа. Энергия электрона, находящегося в магнитном поле, складывается из его кинетической энергии и магнитной энергии, зависящей от ориентировки спина электрона по отношению к магнитному полю. Спин электрона может быть направлен или по полю, или против поля. Магнитный момент электрона равен «магнетону Бора», т. е.

$$\mu = \frac{\hbar e}{2mc}; \tag{50.1}$$

здесь e — заряд электрона, c — скорость света. Энергия, которой обладает в магнитном поле напряженности $\mathbf{H}$ магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$, равна $-(\boldsymbol{\mu}\mathbf{H})$, т. е. в нашем случае равна $\mp\mu H$. Полная энергия электрона равна

$$\varepsilon = \epsilon \mp \mu H, \tag{50.2}$$

где ϵ — его кинетическая энергия. Число состояний электрона с кинетической энергией в интервале $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ и спином определенного направления $dZ_1(\epsilon)$ равно половине выражения $dZ(\epsilon)$,

*) См., например: *Тамм И. Е.* Основы теории электричества.— 9-е изд.— М.: Наука, 1976, § 70; *Беккер Р.* Теория электричества.— М.: Гостехиздат, 1941, т. II, § 30.

определяемого формулой (47.9):

$$dZ_1(\epsilon) = \frac{1}{2} BV\epsilon^{1/2} d\epsilon,$$

откуда

$$Z_1(\epsilon) = \frac{1}{3} BV\epsilon^{3/2}, \tag{50.3}$$

где в согласии с (47.9)

$$B = \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}.$$

При вырождении энергия системы имеет наименьшее возможное значение. Если заняты все уровни энергии, при которых спин направлен по полю и кинетическая энергия электрона меньше ζ_+, и все уровни, соответствующие обратному направлению спина с энергией, меньшей ζ_-, то энергия системы равна

$$E = \int_0^{\zeta_+} (\epsilon - \mu H)\, dZ_1(\epsilon) + \int_0^{\zeta_-} (\epsilon + \mu H)\, dZ_1(\epsilon). \tag{50.4}$$

Общее число занятых уровней равно числу электронов:

$$Z_1(\zeta_+) + Z_1(\zeta_-) = N. \tag{50.5}$$

Нужно найти значения ζ_+ и ζ_-, дающие минимум E при заданном N. Дифференцируем (50.4) и (50.5) по ζ_+ и ζ_-, складываем производную от (50.4) с производной от (50.5), умноженной на неопределенный множитель Лагранжа $-\zeta$. Приравняв результат нулю, получаем

$$\frac{\partial E}{\partial \zeta_+} - \zeta \frac{\partial N}{\partial \zeta_+} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \zeta_-} - \zeta \frac{\partial N}{\partial \zeta_-} = 0, \tag{50.6}$$

или

$$(\zeta_+ - \mu H) Z_1'(\zeta_+) - \zeta Z_1'(\zeta_+) = 0,$$
$$(\zeta_- + \mu H) Z_1'(\zeta_-) - \zeta Z_1'(\zeta_-) = 0,$$

откуда

$$\zeta_+ = \zeta + \mu H, \quad \zeta_- = \zeta - \mu H, \tag{50.7}$$

причем ζ находится из условия (50.5), а именно:

$$Z_1(\zeta + \mu H) + Z_1(\zeta - \mu H) = N. \tag{50.8}$$

Проекция магнитного момента электронного газа на направление поля равна

$$M = \mu[Z_1(\zeta_+) - Z_1(\zeta_-)]. \tag{50.9}$$

Действительно, первый член в скобках дает число электронов со спином, направленным по полю, а второй — число электронов со спином против поля. Принимая во внимание (50.7), находим

$$M = \mu\{Z_1(\zeta + \mu H) - Z_1(\zeta - \mu H)\}. \tag{50.10}$$

Если магнитное поле слабое, то μH мало по сравнению с ζ, и можно ограничиться членами первого порядка относительно H. Это значит, что мы находимся в области, где проницаемость постоянна, а для парамагнитных тел это имеет место вплоть до самых сильных, достижимых на опыте полей. Разлагая поэтому $Z_1(\zeta \pm \mu H)$ в (50.8) и (50.10) в ряд по степеням H и ограничиваясь членами первого порядка, имеем

$$2Z_1(\zeta) = N, \tag{50.11}$$

$$M = 2\mu^2 H Z_1'(\zeta). \tag{50.12}$$

Так как $Z_1(\zeta) = \text{const} \cdot \zeta^{3/2}$, то $Z_1'(\zeta) = \frac{3}{2}\frac{Z_1(\zeta)}{\zeta}$. Принимая это во внимание и исключая из (50.12) $Z_1'(\zeta)$, получим

$$M = \frac{3\mu^2 N H}{2\zeta}.$$

Магнитная восприимчивость равна

$$\chi_{\text{парамагн}} = \frac{M}{HV} = \frac{3\mu^2 N}{2\zeta V}. \tag{50.13}$$

Как видно из (50.11), величина ζ совпадает (в нашем приближении) с энергией последнего заполненного уровня, которую мы обозначали в § 49 через ζ_0. Поэтому

$$\zeta = \zeta_0 = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N_1)^{2/3}, \tag{50.14}$$

где $N_1 = N/V$, так что

$$\chi_{\text{парамагн}} = \frac{3^{1/3}\mu^2 m N_1^{1/3}}{\pi^{4/3}\hbar^2}. \tag{50.15}$$

Таким образом, получается восприимчивость, не зависящая от температуры во всем (доступном для наблюдения) промежутке температур.

В этом расчете принят во внимание *только спин* электрона, воздействие же магнитного поля на *траекторию электрона* никак не учитывалось. Учет этого обстоятельства, сделанный Л. Д. Ландау, в рамках квантовой теории *) приводит к выводу, что дви-

*) Для объяснения диамагнетизма существенно применение *квантовой теории*. Классическая теория вообще не может дать последовательного объяснения магнитных явлений как результата движения электрических зарядов. В общем виде это было доказано Лоренцем и Ван-Лёвен, а еще раньше Бором в его неопубликованной диссертации (см., например: *Блох Ф.* Молекулярная теория магнетизма: Пер. с нем.— М.: ОНТИ, 1936, гл. II, § 1). Классическая теория Ланжевена, дающая в общих чертах правильное объяснение парамагнетизма, исходит из существования *готовых* магнитных диполей в молекулах. Объяснить же возникновение этих магнитных моментов, исходя из движения зарядов, удалось только с *квантовой* точки зрения.

жение электронов так возмущается магнитным полем, что получается *диамагнитный момент*, пропорциональный полю. Этот момент, а следовательно, и соответствующая ему восприимчивость $\chi_{\text{диамагн}}$, имеет знак, обратный знаку момента, полученного Паули, составляя одну треть его, т. е.

$$\chi_{\text{диамагн}} = -\frac{1}{3}\chi_{\text{парамагн}}. \tag{50.16}$$

Поэтому полная восприимчивость электронного газа равна

$$\chi = \chi_{\text{парамагн}} + \chi_{\text{диамагн}} = \frac{2\mu^2 m N_1^{1/3}}{3^{2/3}\pi^{4/3}\hbar^2}. \tag{50.17}$$

Сравним полученное значение восприимчивости с опытом для щелочных металлов. В этом случае число свободных электронов

Таблица 5.1

Вещество	χ (из эксперимента)	χ (по (50.17))	Вещество	χ (из эксперимента)	χ (по (50.17))
Na	$5{,}8\cdot10^{-7}$	$4{,}38\cdot10^{-7}$	Rb	0,6	3,26
K	5,1	3,4	Cs	—0,5	3,02

N можно считать равным числу ионов (одновалентный металл). Результаты приведены в табл. 5.1.

Согласие теории с опытом для Na и K — удовлетворительное. Отклонения для Rb и Cs объясняются тем, что при расчете совершенно не учитывался диамагнитный момент ионов, который для больших ионов тяжелых металлов может играть уже существенную роль.

§ 51. Статистика Ферми. Общий случай

Перейдем теперь к рассмотрению газа, подчиняющегося статистике Ферми в общем случае, не ограничиваясь низкими температурами, для которых имеет место его «вырождение». Модель газа мы берем прежнюю, в частности не будем учитывать взаимодействия между частицами, и выведем для нее соотношения, годные для любых температур.

Состояние нашей системы полностью определяется заданием чисел частиц n_1, n_2, n_3, ... в состояниях с энергиями ε_1, ε_2, ε_3, ... Вероятность этого состояния согласно (49.1) равна

$$W(n_1, n_2, n_3, \ldots) = e^{(\Psi - E)/\Theta}\Omega(n_1, n_2, n_3, \ldots),$$

где $\Omega = 1$, если все $n_k \leqslant 1$, и $\Omega = 0$, если хотя бы одно $n_k > 1$; $E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k\varepsilon_k$ — энергия системы.

Свободная энергия Ψ, как всегда, определяется из условия нормирования вероятности и может быть выражена через сумму состояний Z:

$$e^{-\Psi/\Theta} = Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} e^{-E/\Theta} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \exp\left\{-\frac{n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots}{\Theta}\right\}. \tag{51.1}$$

Среднее число частиц в каком-нибудь состоянии, например в первом, равно

$$\bar{n}_1 = \sum_{n_1, n_2, \ldots} n_1 \exp\frac{\Psi - n_1\varepsilon_1 - n_2\varepsilon_2 - \ldots}{\Theta}. \tag{51.2}$$

При этом суммировать здесь, а также в выражении (51.1) нужно по всем возможным состояниям системы, т. е. по всем состояниям, для которых все n_k имеют значения 0 и 1. Ясно, что поэтому $0 \leqslant \bar{n}_k \leqslant 1$. Кроме того, так как общее число частиц постоянно, т. е.

$$\sum_k n_k = N, \tag{51.3}$$

то при суммировании нужно брать только совокупности чисел $n_1, n_2, n_3, \ldots$, удовлетворяющие этому условию.

Заметим, что вычисление среднего числа частиц $\bar{n}_k$ сводится к вычислению суммы состояний Z. Действительно, полагая $q_k = e^{-\varepsilon_k/\Theta}$, получаем

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots, \quad \bar{n}_1 = \frac{1}{Z} \sum_{n_1, n_2, \ldots} n_1 q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots;$$

но

$$\frac{\partial Z}{\partial q_1} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} n_1 q_1^{n_1 - 1} q_2^{n_2},$$

и поэтому

$$\bar{n}_1 = \frac{q_1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial q_1} = q_1 \frac{\partial \ln Z}{\partial q_1}. \tag{51.4}$$

Таким образом, достаточно вычислить сумму состояний. Зная ее, мы, как всегда, можем определить свободную энергию $\Psi = -\Theta \ln Z$, а значит, все термодинамические величины.

При вычислении Z возникает математическое затруднение, связанное с необходимостью учитывать при суммировании условие постоянства числа частиц (51.3). Чтобы обойти это затруднение, поступим так. Если, как обычно, обозначить через δ_{0m} величину, равную единице при $m = 0$ и нулю при $m \neq 0$ (m — целое), то, очевидно, Z можно записать так:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \delta_{0, \Sigma n_k - N} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots$$

Теперь суммирование уже распространено по всем возможным $n_k = 0, 1$, без учета условия (51.3), ввиду того, что члены, для которых это условие не выполнено, обращаются в нуль, так как для них $\delta_{0, \Sigma n_k - N} = 0$.

Величину δ_{0m} можно записать в виде определенного аналитического выражения. Именно, легко убедиться простым интегрированием, что

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{im\varphi} d\varphi = \delta_{0m} = \begin{cases} 1, & m = 0, \\ 0, & m \neq 0; \end{cases}$$

тогда

$$\delta_{0, \Sigma n_k - N} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp\left\{i\left(\sum_k n_k - N\right)\varphi\right\} d\varphi.$$

Подставляя это выражение в формулу для Z, имеем

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} \delta_{0, \Sigma n_k - N} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sum_{n_1, n_2, \ldots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots \int_0^{2\pi} e^{in_1\varphi} e^{in_2\varphi} \ldots e^{-iN\varphi}\, d\varphi.$$

Изменяя порядок интегрирования и суммирования, выполняя суммирование по всем значениям $n_k = 0, 1$ (причем теперь уже суммирование по разным n_k в силу сказанного нужно выполнять независимо одно от другого), получим

$$Z = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \sum_{n_1, n_2, \ldots} q_1^{n_1} e^{in_1\varphi} q_2^{n_2} e^{in_2\varphi} \ldots d\varphi =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \prod_k \sum_{n_k = 0, 1} q_k^{n_k} e^{in_k\varphi} d\varphi =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \prod_k \left(1 + q_k e^{i\varphi}\right) d\varphi.$$

Но

$$\prod_k \left(1 + q_k e^{i\varphi}\right) = \exp\left\{\sum_k \ln\left(1 + q_k e^{i\varphi}\right)\right\},$$

и потому Z можно записать в виде

$$Z = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp\left\{-iN\varphi + \sum_k \ln\left(1 + q_k e^{i\varphi}\right)\right\} d\varphi. \qquad (51.5)$$

Нас интересует значение Z в случае, когда общее число частиц нашей системы N очень велико, но концентрация N/V сохраняет конечное значение. Таким образом, достаточно найти не точное значение интеграла (51.5), а приближенное, асимптотическое при больших N, что мы и сделаем. Заметим, что при фиксировании концентрации N/V сумма $\sum_k \ln(1+q_k e^{i\varphi})$ растет пропорционально N. Это связано с тем, что уровни энергии ε_k, входящие в выражение $q_k = e^{-\varepsilon_k/\Theta}$, зависят от размеров сосуда $V = L^3$ [ср. формулу (47.7)], а поэтому при заданной концентрации N/V сумма $\sum_k \ln(1+q_k e^{i\varphi})$ будет зависеть от N.

Чтобы установить вид этой зависимости, аппроксимируем данную сумму интегралом:

$$\sum_k \ln\left(1+e^{-\varepsilon_k/\Theta+i\varphi}\right) = \int_0^\infty \ln\left(1+e^{-\varepsilon/\Theta+i\varphi}\right) dz(\varepsilon),$$

где $dz(\varepsilon)$ — число квантовых состояний частицы с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon)$. Если нет внешнего поля, то согласно (47.9) $dz = BV\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$, так что эта сумма равна

$$BV\int_0^\infty \ln\left(1+e^{-\varepsilon/\Theta+i\varphi}\right)\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = NB\frac{V}{N}\int_0^\infty \ln\left(1+\varepsilon^{-\varepsilon/\Theta+i\varphi}\right)\varepsilon^{1/2}d\varepsilon,$$

и при фиксировании концентрации рассматриваемая сумма действительно пропорциональна N. Легко убедиться, что эта пропорциональность будет иметь место и при наличии внешнего поля.

Таким образом, Z имеет вид

$$Z = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{Nw(\varphi)}d\varphi, \tag{51.6}$$

где

$$w(\varphi) = -i\varphi + \frac{1}{N}\sum_k \ln\left(1+q_k e^{i\varphi}\right);$$

при заданной концентрации это — не зависящая от N функция. К интегралу (51.6) мы можем применить теорему об асимптотических значениях интеграла, доказанную в конце этого параграфа, согласно которой асимптотически при $N\to\infty$

$$\ln Z = Nw(\varphi_0)$$

с точностью до членов, отношение которых к написанному стремится к нулю при возрастании N. При этом φ_0 — корень уравне-

ния $w'(\varphi_0) = 0$, т. е. уравнения

$$w'(\varphi_0) = -i\left\{1 - \frac{1}{N}\sum_k \frac{q_k e^{i\varphi_0}}{1 + q_k e^{i\varphi_0}}\right\} = 0, \tag{51.6a}$$

или уравнения

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \zeta)\Theta} + 1} - N = 0, \tag{51.7}$$

где $i\varphi_0 = \zeta/\Theta$. Это уравнение имеет одно действительное решение ζ. В самом деле, поскольку $\varepsilon_k \geqslant 0$, при $\zeta \to -\infty$

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta} + 1} - N \to -N,$$

а при $\zeta \to +\infty$

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta} + 1} - N \to +\infty;$$

производная же его левой части по ζ, равная

$$\frac{1}{\Theta}\sum \frac{e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta}}{\left[\left(e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta} + 1\right)\right]^2},$$

всегда положительна. Таким образом, получаем

$$\ln Z = Nw(\varphi_0) = Nw\left(\frac{\zeta}{i\Theta}\right) = -\frac{N\zeta}{\Theta} + \sum_k \ln\left(1 + e^{(\zeta - \varepsilon_k)/\Theta}\right), \tag{51.8}$$

причем ζ нужно найти из условия (51.7).

Среднее число частиц в k-м состоянии найдем, пользуясь формулой (51.4): $\bar{n}_k = q_k \dfrac{\partial \ln Z}{\partial q_k}$. При этом нужно дифференцировать по q_k, учитывая, что ζ также зависит от q_k. Поэтому

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k} = N q_k \left\{\left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\right)_{\zeta = \text{const}} + \frac{\partial w}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial q_k}\right\}.$$

Принимая, однако, во внимание, что в силу (51.6а)

$$\frac{\partial w}{\partial \zeta} = \frac{\partial w}{\partial \varphi_0}\frac{1}{i\Theta} = 0,$$

получаем

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k} = N q_k \left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\right)_{\zeta = \text{const}} = \frac{q_k e^{-\zeta/\Theta}}{q_k e^{-\zeta/\Theta} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \zeta)/\Theta} + 1}. \tag{51.9}$$

Это — выражение для «распределения Ферми». Оно учитывает принцип Паули и заменяет классическое распределение Максвелла — Больцмана. При этом (51.7), очевидно, просто выражает

условие

$$\sum_k \bar{n}_k = N.$$

Свободная энергия нашего газа равна

$$\Psi = -\Theta \ln Z = N\left[\zeta - \frac{\Theta}{N}\sum_k \ln\left\{1 + e^{(\zeta-\varepsilon_k)/\Theta}\right\}\right]. \qquad (51.10)$$

Она при заданной концентрации оказывается пропорциональной числу частиц N. При этом здесь это получается без добавления к $-\Theta \ln Z$ членов, зависящих от N, как это приходится делать в классической теории (§ 13), чтобы получить указанную пропорциональность N [30].

Пользуясь (51.10), легко раскрыть термодинамический смысл величины ζ, являющейся корнем уравнения (51.7) и поэтому зависящей от температуры и электронной концентрации N/V. Дифференцируя Ψ по N при постоянном объеме V и Θ (следовательно, при переменной концентрации), получим

$$\frac{\partial \Psi}{\partial N} = \zeta + N\frac{\partial \zeta}{\partial N} - \frac{\partial \zeta}{\partial N}\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\zeta)/\Theta}+1}.$$

В силу (51.7) два последних члена сокращаются и

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{v,\Theta} = \zeta, \qquad (51.11)$$

т. е. ζ — химический потенциал электронов.

Как вытекает из сделанных при выводе распределения Ферми, т. е. выражения (51.9), предположений, это выражение справедливо всегда, если энергия системы *аддитивно складывается* из энергий отдельных частиц, т. е. когда взаимодействие частиц не учитывается. Внешнее же поле сил может присутствовать. Значит, это выражение справедливо при тех же предположениях, что и выражение Максвелла — Больцмана. Согласно (51.9) среднее число частиц в определенном состоянии с энергией ε равно

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1},$$

а классическое (т. е. не учитывающее принципа Паули) выражение для $\bar{n}$ при дискретных уровнях энергии можно записать так:

$$\bar{n} = \text{const} \cdot e^{-\varepsilon/\Theta} = e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}, \qquad (51.12)$$

если постоянную обозначить через $e^{\zeta/\Theta}$.

Для больших значений энергии $\varepsilon \gg \zeta$ (когда в (51.9) в знаменателе можно пренебречь единицей по сравнению с показательной функцией) законы распределения (51.9) и (51.12) на рис. 20 примерно одинаковы (кривые *2* справа). Для малых же значений ε эти законы совершенно различны (кривые *2* слева), причем

различие тем больше, чем ниже температура Θ (кривые *1*). При вырождении, т. е. при достаточно малых Θ, как мы знаем, статистика Ферми дает прямоугольный график:

$$\bar{n}=1 \quad \text{при} \quad \varepsilon<\zeta, \quad \bar{n}=0 \quad \text{при} \quad \varepsilon>\zeta.$$

При более высоких температурах (Θ_2) переход от участка кривой, примерно параллельного оси абсцисс, к экспоненциальному убыванию происходит при значении $\varepsilon=\zeta$, так как при $\varepsilon<\zeta$ показательное выражение в знаменателе меньше единицы и при убывании ε приближается к нулю. Когда же ε становится больше ζ и растет дальше, показательная функция скоро делается значительно больше единицы, и знаменатель можно заменить на $e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}$. При низких температурах (Θ_1) этот переход очень резкий, так что при $\Theta\to 0$ кривая стремится к прямоугольному графику (область вырождения). Отсюда видно, что наивысшая энергия заполненных при вырождении уровней ζ_0, введенная нами в § 49, равна значению ζ при $\Theta=0$: $\zeta_0=\zeta(0)$.

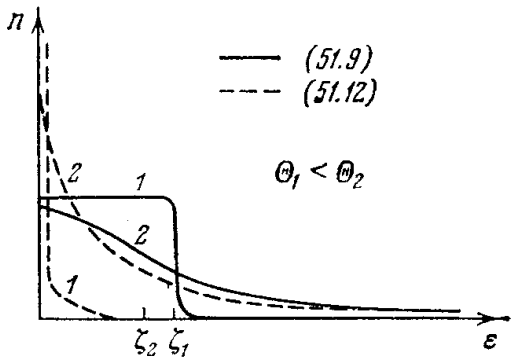


Рис. 20.

Можно показать, что при очень высоких температурах ζ становится отрицательным и растет неограниченно по абсолютной величине. При этом функция распределения Ферми, т. е. выражение (51.9), для среднего числа частиц $\bar{n}$ обращается в классическое выражение Максвелла (51.12). Вместе с этим и все свойства газа Ферми при высокой температуре совпадают со свойствами газа, получающимися из классической статистики.

Разберем теперь частный случай, когда нет внешних сил (за исключением взаимодействия со стенками). В этом случае согласно (47.9) $dZ(\varepsilon)=BV\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$, $B=2^{1/2}m^{3/2}/\pi^2\hbar^3$. Поэтому свободную энергию можно записать в виде

$$\Psi=N\left\{\zeta-\frac{\Theta}{N}\sum_k \ln\left(1+e^{(\zeta-\varepsilon_k)/\Theta}\right)\right\}=$$

$$=N\left\{\zeta-\frac{BV}{N}\int_0^\infty \ln\left(1+e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}\right)\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon\right\}, \qquad (51.13)$$

а условие (51.7), определяющее ζ, в виде

$$B\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}=\frac{N}{V}. \qquad (51.14)$$

Среднее число частиц с энергией между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ равно

$$\bar{n}(\varepsilon)\, dZ(\varepsilon) = \frac{BV\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}. \tag{51.15}$$

Найдем уравнение состояния газа. Для этого дифференцируем Ψ по объему:

$$\bar{p} = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{N,\Theta} \tag{51.16}$$

Принимая во внимание, что Ψ — однородная функция первой степени от числа частиц N и объема V [см. (51.10)], и пользуясь теоремой Эйлера об однородных функциях, а также формулами (51.11), (51.16), можем написать

$$\Psi = N\zeta - V\bar{p},$$

так что

$$\bar{p}V = -\Psi + N\zeta;$$

подставляя Ψ из формулы (51.10), имеем

$$\bar{p}V = B\Theta V\int_0^\infty \ln\left\{1 + e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}\right\}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon.$$

С помощью интегрирования по частям находим

$$\Theta\int_0^\infty \ln\left\{1 + e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}\right\}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = \left[\frac{2}{3}\,\varepsilon^{3/2}\ln\left\{1 + e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}\right\}\right]_0^\infty +$$

$$+\frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{(\zeta-\varepsilon)/\Theta}+1} = \frac{2}{3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}. \tag{51.17}$$

Здесь принято во внимание, что выражение в квадратных скобках при данных пределах интегрирования обращается в нуль.

В результате,

$$\bar{p}V = \frac{2}{3}BV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{2/3}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}.$$

Средняя энергия газа равна

$$\bar{E} = \sum_k \bar{n}_k\varepsilon_k = \sum \frac{\varepsilon_k}{e^{(\varepsilon_k-\zeta)/\Theta}+1} = BV\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\zeta)/\Theta}+1}. \tag{51.18}$$

Следовательно,

$$\bar{p}V = \frac{2}{3}\bar{E}.$$

Таким образом, эта связь давления и средней энергии получается и в общем случае. Средняя энергия зависит от температуры и

концентрации согласно (51.18), при этом ζ — функция концентрации N/V и Θ, определяемая посредством уравнения (51.7).

Найдем приближенные выражения термодинамических величин при низких температурах в области вырождения. Для этого преобразуем формулы (51.15) и (51.18) путем интегрирования по частям:

$$N = \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon)\, dZ(\varepsilon) = \left[\bar{n}(\varepsilon) Z(\varepsilon)\right]_{\varepsilon=0}^{\infty} - \int_0^\infty Z(\varepsilon)\, \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon =$$

$$= -\frac{2}{3} BV \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon, \quad (51.19)$$

$$\bar{E} = BV \int_0^\infty \bar{n}(\varepsilon)\, \varepsilon^{3/2} d\varepsilon =$$

$$= BV \left[\frac{2\bar{n}(\varepsilon)\, \varepsilon^{5/2}}{5}\right]_0^\infty - \frac{2}{5} BV \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon = -\frac{2}{5} BV \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon. \quad (51.20)$$

Величина $\bar{n}'(\varepsilon)$ для низких температур существенно отлична от нуля только вблизи значения $\varepsilon = \zeta(\Theta)$, где $\bar{n}(\varepsilon)$ при малом Θ падает от единицы до нуля. Поэтому положим $\varepsilon = \zeta + u\Theta$ и разложим $\varepsilon^{3/2}$ в (51.19) и $\varepsilon^{5/2}$ в (51.20) в ряд по степеням u. Этим путем найдем

$$\int_0^\infty \varepsilon^\rho \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_{-\frac{\zeta}{\Theta}}^{\infty} (\zeta + u\Theta)^\rho \frac{\partial \bar{n}}{\partial u}\, du =$$

$$= \zeta^\rho \int_{-\frac{\zeta}{\Theta}}^{\infty} \left(1 + \rho \frac{\Theta}{\zeta} u + \frac{\rho(\rho-1)}{2} \frac{\Theta^2}{\zeta^2} u^2 + \ldots\right) \frac{\partial \bar{n}}{\partial u}\, du,$$

где ρ равно 3/2 или 5/2.

Примем во внимание, что

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial u} = -\frac{e^u}{(e^u+1)^2}$$

— четная функция u. Тогда получим

$$\int_0^\infty \varepsilon^\rho \bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon = -\zeta^\rho \left\{1 + \frac{\rho(\rho-1)}{2} \left(\frac{\Theta}{\zeta}\right)^2 \int_{-\frac{\zeta}{\Theta}}^{\infty} \frac{u^2 e^u du}{(e^u+1)^2} + \ldots\right\}.$$

При этом учитываем, что

$$\int\limits_{-\zeta/\Theta}^{\infty} \frac{\partial \bar{n}}{\partial u}\, du = -\left[\frac{1}{e^u+1}\right]_0^{\infty} = -1$$

и что в интегралах

$$\int\limits_{-\zeta/\Theta}^{\infty} \frac{ue^u du}{(e^u+1)^2} \quad \text{и} \quad \int\limits_{-\zeta/\Theta}^{\infty} \frac{u^2 e^u du}{(e^u+1)^2}$$

нижний предел $-\zeta/\Theta$ можно заменить на $-\infty$ (при этом мы делаем ошибку порядка $e^{-\zeta/\Theta}\zeta/\Theta$).

Учитывая далее, что

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{u^2 e^{-u} du}{(e^u+1)^2} = 2\int\limits_0^{\infty} u^2\left(e^{-u} + 3e^{-3u} + \ldots\right) du = \frac{\pi^2}{3},$$

получаем

$$\int\limits_0^{\infty} \varepsilon^{\rho}\bar{n}'(\varepsilon)\, d\varepsilon = -\zeta^{\rho}\left\{1 + \frac{\rho(\rho-1)\pi^2}{6}\left(\frac{\Theta}{\zeta}\right)^2\right\}. \tag{51.21}$$

Отсюда и в силу (51.19) и (51.20) находим

$$N = \frac{2}{3} BV\zeta^{3/2}\left\{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\Theta}{\zeta}\right)^2\right\}, \tag{51.22}$$

$$\bar{E} = \frac{2}{5} BV\zeta^{5/2}\left\{1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{\Theta}{\zeta}\right)^2\right\}; \tag{51.23}$$

при $\Theta = 0$ первое уравнение дает $\zeta = \zeta_0 = (2BV/3N)^{-2/3}$. Разрешая же уравнение (51.22) относительно ζ, находим с точностью до членов порядка $(\Theta/\zeta)^2$:

$$\zeta = \zeta_0\left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\Theta}{\zeta_0}\right)^2\right\}, \tag{51.24}$$

где $\zeta_0 = (3N/2BV)^{2/3}$.

Разделив (51.23) на (51.22) и подставив в полученное выражение ζ (51.24), получим с той же степенью точности

$$\bar{E} = \frac{3}{5} N\zeta_0\left\{1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{\Theta}{\zeta_0}\right)^2\right\} = E_0 + \frac{\pi^2}{4}\frac{N\Theta^2}{\zeta_0}. \tag{51.25}$$

Отсюда находим теплоемкость

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\pi^2 Nk}{2}\frac{kT}{\zeta_0} = \frac{\pi^2 R}{2}\frac{kT}{\zeta_0}. \tag{51.26}$$

Теплоемкость очень мала, если температура очень низка по сравнению с температурой вырождения; она примерно в kT/ζ_0 раз

меньше, чем классическое значение теплоемкости. Это и объясняет, почему электроны при обычных температурах ничего не добавляют к теплоемкости металлов.

Заметим еще, что, пользуясь (51.13) и (51.24), можно найти и свободную энергию. Она равна

$$\Psi = N\zeta - \frac{2}{3}\bar{E} = \frac{3}{5}N\zeta_0\left\{1 - \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{\Theta}{\zeta_0}\right)^2\right\}. \qquad (51.27)$$

При отсутствии внешних сил энергия ε связана с импульсом p соотношением $\varepsilon = p^2/2m$. Поэтому в данном случае, подобно тому как это часто делается в классической статистике, можно дать выражение для распределения частиц по абсолютным величинам импульсов и в статистике Ферми.

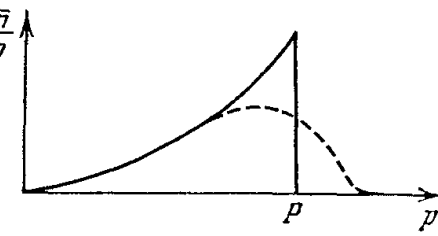


Рис. 21.

Пользуясь (51.15), найдем для среднего числа частиц с импульсами в промежутке p, $p+dp$ выражение

$$d\overline{n(p)} = \bar{n}\,dZ(p) = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\left(\exp\left\{\frac{p^2}{2m\Theta} - \frac{\zeta}{\Theta}\right\} + 1\right)^{-1} p^2 dp, \qquad (51.28)$$

которому в классической статистике соответствует максвелловское выражение

$$d\overline{n(p)} = \frac{4\pi N}{(2\pi m\Theta)^{3/2}}\exp\left\{-\frac{p^2}{2m\Theta}\right\}p^2 dp. \qquad (51.29)$$

График функции $d\bar{n}/dp$ дан на рис. 21 (сплошная кривая по формуле (51.28), штриховая — по формуле (51.29); энергии $\varepsilon = \zeta$ здесь соответствует импульс $P = \sqrt{2m\zeta}$, при котором примерно и происходит переход от параболического (пропорционального p^2) возрастания кривой к экспоненциальному убыванию. В случае вырождения (рис. 21) здесь при $p = P_0 = \sqrt{2m\zeta_0}$ происходит разрыв кривой и падение ее до нуля.

В заключение найдем асимптотическое (при $N \to \infty$) выражение интеграла *)

$$J = \int_a^b F(z)\,e^{Nw(z)}dz.$$

*) См.: *Курант Р., Гильберт Д.* Методы математической физики: Пер. с нем.— 3-е изд.— М.: Гостехиздат, 1951, т. I, гл. VII, § 6, п. 3. Применение к интегрированию, встречающемуся в статистической теории, дано Фаулером и Дарвином; см. книгу: *Fowler*, Statistical Mechanics, Cambridge, 1936.

Для нахождения асимптотического выражения этого интеграла, который должен быть взят по некоторому пути на плоскости комплексного переменного $z = x + iy$ (в нашем случае по действительным значениям z), мы воспользуемся «методом перевала». Функции $F(z)$ и $w(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ мы предполагаем аналитическими в интересующей нас области z-плоскости. Для решения задачи мы должны подходящим образом деформировать путь интегрирования (что, как известно из теоремы Коши, не меняет величины интеграла). Пусть z_0 — корень производной $w'(z)$, так что

$$w'(z_0) = 0.$$

Первые производные от u и v по x и y связаны между собой соотношениями Коши — Римана, которым удовлетворяют действительные и мнимые части всякой аналитической функции и которые выражают независимость производной от направления дифференцирования:

$$u_x = v_y, \tag{51.30}$$

$$u_y = -v_x. \tag{51.31}$$

В точке z_0 все эти первые производные равны нулю:

$$u_x^0 = u_y^0 = v_x^0 = v_y^0 = 0. \tag{51.32}$$

По свойству аналитических функций в точке z_0 не может быть ни максимум, ни минимум функций u и v, а в ней эти функции имеют седловину (если u и v откладывать перпендикулярно плоскости xy). Вторые производные u_{xx}, u_{xy}, v_{xx} и т. д. удовлетворяют соотношениям

$$u_{xx} = -u_{yy}, \quad v_{xx} = -v_{yy}, \tag{51.33}$$

получающимся из (51.31) путем дифференцирования. Разлагая u в ряд вблизи $z = z_0$ и учитывая (51.32) и (51.33), получим

$$u(x, y) = u_0 + \frac{1}{2}\{u_{xx}^0[(x - x_0)^2 - (y - y_0)^2] + 2u_{xy}^0(x - x_0)(y - y_0)\}, \tag{51.34}$$

$$v(x, y) = v_0 + \frac{1}{2}\{v_{xx}^0[(x - x_0)^2 - (y - y_0)^2] + 2v_{xy}^0(x - x_0)(y - y_0)\}. \tag{51.35}$$

Квадратичные формы здесь неопределенные (могут менять знак), откуда и вытекает, что точка z_0 есть точка седловины на поверхностях $u(x, y)$, $v(x, y)$. Поверхность, изображающая u как функцию x и y, можно представить себе в виде гористой местности. Сечения поверхности плоскостями $u = \text{const}$ дают горизонтали на ней, а сечения $v = \text{const}$ в силу (51.31) нормальны к этим горизонталям и дают поэтому линии самого крутого наклона (рис. 22).

Проведем путь интегрирования так, чтобы он проходил через точку седла z_0 в направлении перевала через седло, т. е. в направлении линии самого крутого спуска с него Az_0A'. Это направление дается одной из асимптот семейства гипербол $v = \text{const}$.

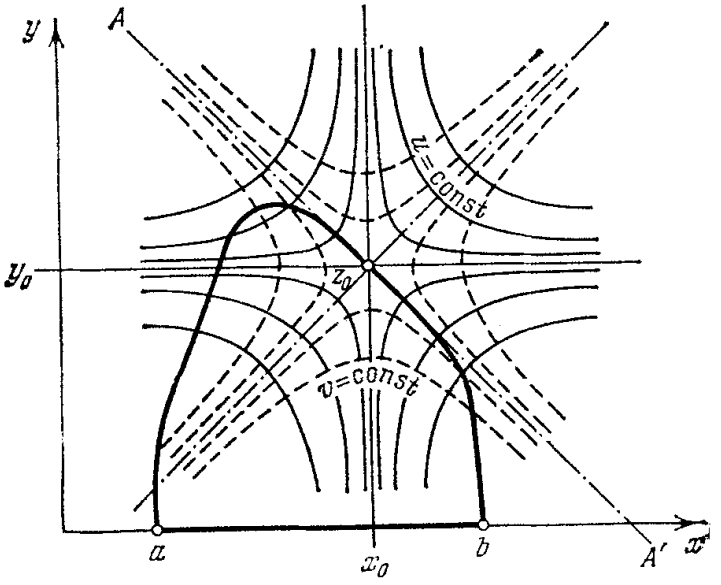


Рис. 22.

Для определения асимптот имеем поэтому уравнение

$$v^0_{xx}[(x-x_0)^2-(y-y_0)^2]+2v^0_{xy}(x-x_0)(y-y_0)=0. \quad (51.36)$$

При движении по одной из этих асимптот u имеет максимум в точке z_0. Пусть параметрическое уравнение этой асимптоты имеет вид

$$z = z_0 + (\alpha + i\beta)s$$

или

$$x = x_0 + \alpha s, \quad y = y_0 + \beta s, \quad (51.37)$$

где s — действительный параметр; подставляя (51.37) в (51.36), находим

$$v^0_{xx}(\alpha^2-\beta^2)+2v^0_{xy}\alpha\beta=0,$$

$$\frac{\alpha}{\beta}=\frac{-v^0_{xy}\pm\sqrt{(v^0_{xy})^2-(v^0_{xx})^2}}{v^0_{xx}}. \quad (51.38)$$

Подставляя (51.37) в (51.34), получим

$$u(x,y)=u_0+s^2\beta\alpha\left(u^0_{xy}-u^0_{xx}v^0_{xy}/v^0_{xx}\right)=u_0-s^2\varkappa^2, \quad (51.39)$$

где через $-s^2\varkappa^2$ обозначено второе слагаемое, стоящее в левой части этого равенства. При этом нужно взять тот из двух корней

в (51.39), для которого

$$\beta\alpha\left(u^0_{xy} - u^0_{xx}v^0_{xy}/v^0_{xx}\right) \equiv -\varkappa^2 < 0,$$

чтобы u имела максимум при $s = 0$.

В силу (51.39) и (51.34) на отрезке AA' вблизи z_0 будет

$$w = u_0 + iv_0 - \varkappa^2 s^2 = w_0 - \varkappa^2 s^2.$$

Множитель $e^{Nw} = e^{N\left(w_0 - \varkappa^2 s^2\right)}$ вблизи z_0 на прямой AA' ведет себя в зависимости от s как кривая Гаусса, тем более острая, чем больше N. Поэтому при достаточно большом N при интегрировании можно ограничиться как угодно малым отрезком вокруг z_0. Можно показать, что остальные части интеграла дают добавки, экспоненциально убывающие вместе с возрастанием N. Поэтому при $N \to \infty$

$$J = \int F(z)\, e^{N\left(w_0 - \varkappa^2 s^2\right)} (\alpha + i\beta)\, ds.$$

$F(z)$ можно вынести из-под знака интеграла, взяв его для значения

$$z = z_0, \quad \text{т. е.} \quad s = 0;$$

тогда

$$J = F(z_0)\, e^{Nw_0} (\alpha + i\beta) \int\limits_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} e^{-N\varkappa^2 s^2} ds.$$

Полагая $\sqrt{N}\varkappa s = \xi$, имеем

$$J = \frac{F(z_0)\, e^{Nw_0}}{\sqrt{N}} \frac{(\alpha + i\beta)}{\varkappa} \int\limits_{-\sqrt{N}\varkappa\varepsilon}^{+\sqrt{N}\varkappa\varepsilon} e^{-\xi^2} d\xi.$$

При возрастании N пределы стремятся к $\pm\infty$, и мы получаем асимптотическое выражение

$$J = \frac{\alpha + i\beta}{\varkappa} \sqrt{\frac{\pi}{N}}\, F(z_0)\, s^{Nw(z_0)}.$$

Для логарифма J имеем

$$\ln J = Nw(z_0) + O(\ln N).$$

§ 52. Идеальный газ, подчиняющийся статистике Бозе — Эйнштейна

Рассмотрим идеальный газ, подчиняющийся статистике Бозе, частицы которого, в противоположность фотонам, рассмотренным в § 48, обладают массой покоя, *не равной нулю*. Для такого газа число частиц *постоянно*. Эта задача может быть решена тем же путем, что и задача о газе Ферми (§ 51).

Состояние газа задается числами частиц n_1, n_2, ... в состояниях с энергиями ε_1, ε_2, ...

Вероятность этого состояния равна

$$W(n_1, n_2, \ldots) = e^{(\Psi - E)/\Theta}\,\Omega(n_1, n_2, \ldots), \tag{52.1}$$

$$E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k,$$

причем теперь (§ 46) $\Omega = 1$ для всех значений n_1, n_2, ..., удовлетворяющих условию

$$\sum_k n_k = N. \tag{52.2}$$

Так же как в случае газа Ферми, достаточно найти сумму состояний

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \ldots} e^{-E/\Theta} = \sum_{n_1, n_2, \ldots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots, \tag{52.3}$$

где $q_k = e^{-\varepsilon_k/\Theta}$. Среднее число частиц в состоянии ε_k выражается через нее согласно (51.4) так:

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k}. \tag{52.4}$$

Вводя множитель

$$\delta_{0,(\Sigma n_k - N)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(\Sigma n_k - N)\varphi} d\varphi,$$

равный единице для совокупностей чисел n_k, удовлетворяющих (52.2), и равный нулю для совокупностей n_k, не удовлетворяющих этому условию, можем написать сумму состояний в виде

$$Z = \frac{1}{2\pi} \sum_{n_1, n_2, \ldots}^{\infty} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \ldots \int_0^{2\pi} e^{i\varphi(\Sigma n_k - N)} d\varphi. \tag{52.5}$$

При этом суммировать нужно по каждому n_k от 0 до ∞ (в этом отличие от случая Ферми, где суммирование было по $n_k = 0, 1$). Условие (52.2) при суммировании теперь учитывать не нужно — оно выполнено автоматически, благодаря множителю $\delta_{0\,(\Sigma n_k - N)}$.

Выполняя в (52.5) суммирование под знаком интеграла, получаем

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \prod_k \frac{1}{1 - q_k e^{i\varphi}}\, d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{iNw} d\varphi,$$

где

$$w = -i\varphi - \frac{1}{N} \sum_k \ln(1 - q_k e^{i\varphi}).$$

Так же как в § 51, применяем теорему об асимптотическом

значении интеграла и получаем

$$\ln Z = Nw(\varphi_0), \tag{52.6}$$

причем φ_0 находится из условия

$$w'(\varphi_0) = i\left\{-1 + \frac{1}{N}\sum \frac{q_k e^{i\varphi_0}}{1 - q_k e^{i\varphi_0}}\right\} = 0. \tag{52.7}$$

Полагая $i\varphi_0 = \zeta/\Theta$, имеем

$$\ln Z = Nw\left(\frac{\zeta}{i\Theta}\right) = -\frac{N\zeta}{\Theta} - \sum_k \ln\left(1 - q_k e^{\zeta/\Theta}\right), \tag{52.8}$$

а уравнение (52.2) принимает вид

$$\sum \frac{1}{q_k e^{\zeta/\Theta} - 1} = N \tag{52.9}$$

или

$$\sum \frac{1}{e^{(\zeta-\varepsilon_k)/\Theta} - 1} = N.$$

Пользуясь (52.4), находим среднее число частиц в k-м состоянии:

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k} = N\left\{\left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\right)_{\zeta=\text{const}} + \frac{\partial w}{\partial \zeta}\frac{\partial \zeta}{\partial q_k}\right\} =$$

$$= N\left(\frac{\partial w}{\partial q_k}\right)_{\zeta=\text{const}} = \frac{q_k e^{\zeta/\Theta}}{1 - q_k e^{\zeta/\Theta}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\zeta)/\Theta} - 1}.$$

Это — *распределение Бозе — Эйнштейна*. Свободная энергия равна

$$\Psi = -\Theta \ln Z = N\left[\zeta + \frac{\Theta}{N}\sum_k \ln\left\{1 - e^{(\zeta-\varepsilon_k)/\Theta}\right\}\right].$$

Легко убедиться, кроме того, что давление связано с энергией тем же соотношением

$$\bar{p}V = \frac{2}{3}\bar{E}.$$

При высоких температурах распределение Бозе совпадает с классическим. Отклонение от классического распределения для газа из молекул мало́ и практически всегда перекрывается взаимодействием между ними.

В связи с применением статистик Ферми и Бозе нужно заметить еще следующее. Как мы видели в § 46, квантовая механика многих частиц строится, исходя из требования симметрии и антисимметрии волновой функции системы, ведущей к статистикам Бозе — Эйнштейна или Ферми. В гл. 4, применяя квантовую статистику к модели кристалла, мы в явном виде не использовали принцип Паули или симметрию волновых функций и,

тем не менее, получили правильные результаты. Это объясняется тем, что при той модели твердого тела и том способе рассмотрения, которым мы пользовались, эти требования неявно, в сущности, уже выполнены.

Дело в том, что мы рассматривали там *малые колебания* частиц кристаллической решетки около их положения равновесия и учитывали *только одно состояние*, когда каждая частица локализована около определенного узла решетки, совершая около него колебания. При индивидуализации частиц мы можем, однако, путем перестановки частиц получить всего $N!$ таких совершенно равноправных и обладающих одинаковой энергией состояний.

Если бы мы стояли на точке зрения индивидуализации частиц, то каждое состояние нужно было бы рассматривать $N!$-кратным, что не изменило бы результат, так как привело бы только к общему множителю у всех членов суммы состояний. В случае же, когда для частиц, из которых состоит кристалл, имеет место статистика Бозе — Эйнштейна или Ферми, нужно вместо всех этих $N!$ состояний учитывать только одно, описываемое волновой функцией, являющейся симметричной [Бозе — Эйнштейн, формула (46.8)] или антисимметричной [Ферми, формула (46.9)] комбинацией волновых функций всех этих состояний. Таким образом, хотя нужно учитывать, в сущности, другое состояние системы (симметричное или антисимметричное), а не то, о котором мы говорили первоначально (соответствовавшее определенной расстановке частиц по узлам), но кратность, с которой нужно учитывать состояние каждой энергии, остается той же (единица). А только это и существенно для значения суммы состояний и всех наших выводов.

Глава 6

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 53. Броуновское движение

Р. Броун обнаружил в 1827 г., что мелкие микроскопические и ультрамикроскопические (коллоидные) частицы, взвешенные в жидкости, находятся в постоянном и беспорядочном непрекращающемся движении. Многочисленные экспериментальные исследования *) показали, что это движение не связано с какими-либо внешними влияниями и что оживленность его повышается при повышении температуры и зависит от размера частиц и вязкости жидкости. Чем меньше размеры частиц и чем меньше вязкость жидкости, в которой они находятся, тем оживленнее движение частиц. Это же явление наблюдается и у частиц, взвешенных в газе, например у частиц, из которых состоит табачный дым.

В этом явлении мы наблюдаем тепловое движение взвешенных частиц.

Развитая с этой точки зрения количественная теория явления была дана А. Эйнштейном и М. Смолуховским и в дальнейшем была в существенных своих чертах блестяще подтверждена на опыте. Позднее были обнаружены различные другие явления, аналогичные броуновскому движению: флуктуации тока в проводниках, дрожание зеркала гальванометра, подвешенного на упругой нити в газе, и т. д., о которых уже было упомянуто в гл. 3. По существу во всех этих явлениях мы имеем дело с флуктуациями, вызванными тепловым движением. При изучении их нас интересует характер изменения их во времени.

В теории явлений этого рода процессы в системе рассматриваются как «случайные» процессы; они исследуются статистическими методами. Статистические методы, применяемые в теории этих явлений, представляют собой развитие методов, данных в работах Эйнштейна и Смолуховского. В основе теории броуновского движения (как и более сложных явлений этого рода) лежит представление, что частица находится под действием *беспорядочных толчков* со стороны молекул окружающей среды. Действие

---

*) Обзор результатов экспериментальных работ см. в основной статье М. Смолуховского в сборнике: *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение: Пер. с нем.— М.: ОНТИ, 1936, и в книге: *Перрен Ж.* Броуновское движение: Пер. с франц.— С.-Петербург: Общественная польза, 1912. См. также: *Перрен Ж.* Атомы.— М.: Госиздат, 1924.— (Современные проблемы естествознания, кн. 20).

этих толчков вместе с систематическим воздействием среды на движущуюся частицу (трением) ведет к тому, что среднее (статистическое) значение кинетической энергии ее поступательного движения равно $(3/2)kT$ (т. е. значению, вытекающему из закона равномерного распределения по степеням свободы для кинетической энергии, соответствующей координатам центра масс частицы).

Установим прежде всего, как зависит смещение броуновских частиц от времени. Мы будем рассматривать смещение частиц в течение промежутков времени, достаточно длинных, так что за это время сила, действующая на броуновскую частицу со стороны окружающих молекул, много раз меняет свое направление. Значит, для случая частицы в газе это время должно быть гораздо больше, чем промежуток времени между двумя последовательными столкновениями частицы с молекулами газа.

Будем рассматривать броуновское движение в одном измерении [т. е. проекцию этого движения на некоторое фиксированное направление, принимаемое за ось x] и найдем среднее смещение частицы и его квадрата за заданное время. При этом нужно иметь в виду, что здесь «среднее» (и «вероятность») понимается (как и во всем дальнейшем), конечно, не как среднее по времени, а как *среднее по совокупности частиц*.

Для таких достаточно больших промежутков времени мы можем считать, что смещения частицы за два неперекрывающихся промежутка времени *статистически независимы* между собой. Это основное допущение и позволяет установить зависимость среднего квадрата смещения от времени. Рассмотрим сначала случай, когда нет внешней силы (например, силы тяжести), и поэтому смещения частиц в разные стороны равновероятны.

Пусть $s = x$ — путь, пройденный в течение промежутка времени $(0, t)$; $s_1 = x_1$ — путь, пройденный в течение промежутка $(0, t_1)$, причем $t_1 < t$; $s_2 = x - x_1$ — путь, пройденный в течение промежутка $(t - t_1)$.

В силу статистической независимости s_1 и s_2 и одинаковой вероятности положительных и отрицательных смещений $\bar{s} = \bar{s}_1 = \bar{s}_2 = 0$, имеем $\overline{s_1 s_2} = \bar{s}_1 \bar{s}_2 = 0$ и, следовательно,

$$\overline{s^2} = \overline{(s_1 + s_2)^2} = \overline{s_1^2} + 2\overline{s_1 s_2} + \overline{s_2^2} = \overline{s_1^2} + \overline{s_2^2}.$$

Введем обозначения $\overline{s^2} = \varphi(t)$ и $\overline{s_1^2} = \varphi(t_1)$, $\overline{s_2^2} = \varphi(t - t_1)$. Тогда получим функциональное уравнение

$$\varphi(t) = \varphi(t_1) + \varphi(t - t_1).$$

Решение его:

$$\varphi(t) = \overline{x^2} = \overline{s^2} = 2Dt, \tag{53.1}$$

где D — постоянная [31]. Характерной чертой соотношения (53.1)

является пропорциональность среднего квадрата смещения первой степени времени.

Заметим, что случайные функции, обладающие, подобно только что рассмотренной $\varphi(t)$, тем свойством, что их изменения за разные промежутки времени статистически независимы между собой, играют очень важную роль в теории случайных процессов. Мы будем называть их *случайными функциями с статистически независимыми изменениями.*

Очевидно, что описанное представление о характере броуновского движения справедливо только для не слишком малых промежутков времени. Действительно, если бы можно было считать t как угодно малым, то мы пришли бы к выводу о наличии бесконечно больших скоростей. В самом деле, средний квадрат скорости получается равным

$$\lim_{t\to 0}\frac{\overline{s^2}}{t^2}=\lim\frac{2D}{t}=\infty.$$

Разберем теперь вопрос о броуновском движении более детально, чтобы установить зависимость смещений частицы от свойств окружающей среды и самой частицы. Для этого напишем уравнение движения частицы. На частицу действуют, во-первых, силы со стороны окружающей ее среды и, во-вторых, на нее могут действовать внешние силы, например сила тяжести. Силы, действующие на частицу со стороны среды, можно разделить на систематическую часть — это сила трения — и случайную часть — флуктуацию этой силы взаимодействия среды с частицей, среднее значение которой равно нулю. Мы будем по-прежнему рассматривать смещение частицы за достаточно длинные промежутки времени и будем отвлекаться от очень мелких дрожаний частицы. Поэтому мы можем взять выражение для силы трения, справедливое при движении с постоянной скоростью, именно, считать, что сила трения пропорциональна скорости, ее x-компонента равна $-h\dot{x}$, где h — коэффициент трения *).

---

*) Мы считаем, таким образом, что имеет место закон сопротивления, характерный для *ламинарного* движения жидкости. Нетрудно убедиться, что при броуновском движении условие ламинарности потока в жидкости — малое значение числа Рейнольдса — можно считать выполненным. Действительно, число Рейнольдса равно

$$\mathrm{Re}=\rho a v/\eta.$$

Если мы для скорости v возьмем значение средней квадратичной тепловой скорости (и, следовательно, будем учитывать все самые мелкие тепловые дрожания частицы), то $v\sim\sqrt{kT/a^3\rho_1}$, где ρ_1 — плотность вещества частицы. Поэтому

$$\mathrm{Re}=\frac{\rho}{\eta\sqrt{\rho_1}}\frac{\sqrt{kT}}{\sqrt{a}}.$$

Кроме того, решая задачу о таком усредненном движении, мы можем не учитывать силу инерции $-m\ddot{x}$. Тогда уравнение движения частицы примет вид

$$-h\dot{x} + f + X = 0. \tag{53.2}$$

Здесь X обозначает компоненту внешней силы, зависящую от положения частицы, f — случайная часть воздействия на частицу окружающих молекул. Среднее значение f для любого момента времени равно нулю:

$$\bar{f} = 0. \tag{53.3}$$

Величина f быстро меняет свое направление.

Рассмотрим случай броуновского движения частицы, на которую действует внешняя квазиупругая сила $X = -\alpha x$. Случай свободного броуновского движения получится отсюда как частный при $\alpha = 0$. Уравнение движения имеет теперь вид

$$\dot{x} + \sigma x = \frac{f}{h}, \quad \text{где} \quad \sigma = \frac{\alpha}{h}.$$

Решение этого уравнения

$$x = x_0 e^{-\sigma t} + \frac{e^{-\sigma t}}{h} \int_0^t f(\vartheta)\, e^{\sigma\vartheta} d\vartheta, \tag{53.4}$$

где x_0 — значение координаты x при $t = 0$.

Обозначая через $F(t)$ импульс силы $f(t)$, т. е.

$$F(t) = \int_0^t f(\vartheta)\, d\vartheta,$$

можем переписать уравнение (53.4) в виде

$$x - x_0 e^{-\sigma t} = \frac{e^{-\sigma t}}{h} \int_0^t e^{\sigma\vartheta} dF(\vartheta). \tag{53.5}$$

Здесь $dF(\vartheta) = f(\vartheta)d\vartheta$ — импульс силы f за время $d\vartheta$. Мы предположим, что импульсы эти за разные промежутки времени *статистически независимы* между собой.

Таким образом, мы принимаем, что импульс силы $f(\vartheta)$, как и в вышеизложенной упрощенной модели смещение частицы, есть

Здесь в системе СГС для воды $\eta/\rho \sim 10^{-2}$, $\rho \sim \rho_1 \sim 1$, $kT \sim 10^{-13}$, так что

$$\mathrm{Re} \approx 3\cdot 10^{2}\cdot 10^{-7}/\sqrt{a} \approx 3\cdot 10^{-5}/\sqrt{a}.$$

Значит, даже при $a \sim 10^{-8}$ см (молекулярные размеры) получаем

$$\mathrm{Re} \sim 3\cdot 10^{-1},$$

и условие ламинарности выполнено.

случайная функция с статистически независимым изменением. Средний импульс за любой промежуток времени равен нулю: $\overline{\Delta F} = 0$; кроме того, равно нулю среднее произведение импульсов для двух неперекрывающихся промежутков времени:

$$\overline{\Delta F_1 \Delta F_2} = 0. \tag{53.6}$$

Отсюда (совершенно так же, как выше, на с. 357, в случае смещения s) вытекает, что средний квадрат импульса ΔF за время Δt равен

$$\overline{\Delta F^2} = 2B\Delta t, \tag{53.7}$$

где B — некоторая постоянная.

Легко видеть, что если внешних сил нет, т. е. $\sigma = 0$, то смещение $x - x_0$ просто равно $F(t)/h$, а

$$\overline{(x - x_0)^2} = \frac{\overline{F(t)^2}}{h^2} = \frac{2Bt}{h^2}. \tag{53.8}$$

Заметим еще, что на основании сказанного выше функция $F(t)$ *не имеет производной*, так что функция $f(t)$ в уравнении (53.2) по существу не имеет смысла, и это уравнение имеет только символическое значение. Уравнение же (53.5), заменяющее (53.2), продолжает сохранять смысл и в нашем случае. (Строго говоря, интегралы в них нужно понимать как *интегралы Стилтьеса*.)

Взяв от (53.5) среднее по координатам и принимая во внимание, что $\overline{dF} = 0$, получим

$$x = x_0 e^{-\sigma t}.$$

Мы видим, что в среднем смещение частицы экспоненциально стремится к нулю. Это вызвано действием квазиупругой силы и силы трения (инерция не учитывается, и поэтому колебаний около положения равновесия не получается). Так и должно быть, поскольку систематическое воздействие, вызванное толчками окружающих броуновскую частицу молекул жидкости, учтено членом с трением, а беспорядочная часть в среднем пропадает.

Возведя в квадрат (53.5) и взяв среднее, получим

$$\overline{\left(x - x_0 e^{-\sigma t}\right)^2} = \frac{e^{-2\sigma t}}{h^2} \int_0^t \int_0^t e^{\sigma(\vartheta + \vartheta')} \overline{dF(\vartheta)\, dF(\vartheta')}.$$

Здесь квадрат интеграла записан в виде двукратного интеграла и среднее взято под знаком интеграла. В силу (53.6) под интегралом остаются только элементы, относящиеся к совпадающим интервалам $d\vartheta$ и $d\vartheta'$, так что на основании (53.7) результат

можно представить в виде

$$\overline{(x - x_0 e^{-\sigma t})^2} = \frac{2Be^{-2\sigma t}}{h^2} \int_0^t e^{2\sigma\vartheta} d\vartheta = \frac{B(1 - e^{-2\sigma t})}{\alpha h}. \tag{53.9}$$

При $t \to \infty$ значение среднего квадрата отклонения x из положения равновесия, как вытекает из этого уравнения, стремится к

$$\overline{x^2} = \frac{B}{\alpha h}. \tag{53.10}$$

Это предельное значение естественно отождествить с средним значением x^2, которое имеет место при термодинамическом равновесии *). Пользуясь теоремой о равномерном распределении, для этого последнего среднего получаем

$$\frac{1}{2}\alpha\overline{x^2} = \frac{1}{2}kT, \quad \overline{x^2} = \frac{kT}{\alpha}. \tag{53.11}$$

Приравнивая (53.10) и (53.11), находим

$$B = hkT. \tag{53.12}$$

Как и должно быть по смыслу величины B, определяющей интенсивность толчков со стороны окружающих частицу молекул, она не зависит от величины α, характеризующей внешние силы. В присутствии внешних сил и без них B — одно и то же. Подставляя (53.12) в (53.9), найдем

$$\overline{(x - x_0 e^{-\sigma t})^2} = \frac{kT}{\alpha}(1 - e^{-2\sigma t}). \tag{53.13}$$

Перейдем теперь к случаю, когда внешних сил нет. Мы должны тогда перейти к пределу при $\alpha = 0$. При этом $\sigma = 0$ и

$$\lim \frac{1 - e^{-2\sigma t}}{\alpha} = \frac{1}{h} \lim \frac{1 - e^{-2\sigma t}}{\sigma} = \frac{2}{h} t.$$

Поэтому для свободного броуновского движения

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{h} t, \tag{53.14}$$

так что коэффициент диффузии D равен

$$D = \frac{kT}{h}. \tag{53.15}$$

Это — *формула Эйнштейна*, связывающая коэффициент диффузии D и коэффициент трения h.

*) Этот важный пункт рассуждения будет более детально обоснован и разобран в §§ 54, 60.

Для случая броуновского движения сферических частиц в жидкости коэффициент трения можно выразить *формулой Стокса*, полученной из гидродинамики вязкой жидкости *):

$$h = 6\pi a\eta, \tag{53.16}$$

где a — радиус шарика, η — вязкость жидкости. Тогда получится соотношение

$$D = \frac{kT}{6\pi a\eta}. \tag{53.17}$$

Из этой формулы вытекает возрастание оживленности броуновского движения с повышением температуры и уменьшением размера частиц, а также его независимость от массы частиц. Для броуновского движения в газе, когда размер частицы мал по сравнению с длиной свободного пробега молекул газа, формула Стокса неприменима, и в этом случае коэффициент трения может быть получен из кинетической теории газов **).

Из (53.14) легко получить выражение для среднего квадрата того расстояния $\overline{r^2}$ в пространстве, на которое частица смещается за время t. В силу симметрии и (53.14) очевидно, что

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = 2Dt,$$

откуда

$$\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 6Dt$$

— формула, подвергавшаяся многократной экспериментальной проверке.

Необходимо отметить, что соотношение, аналогичное (53.12), появляется в теории всех явлений, подобных броуновскому движению. Заметим, что для газов оно может быть получено путем непосредственного вычисления силы трения как действия разницы в ударах окружающих частицу молекул спереди и сзади и вычисления флуктуации импульса толчков с учетом флуктуации числа ударов. Поскольку это соотношение необходимо для того, чтобы имел место закон равномерного распределения, оно должно выполняться всегда при условии, что броуновское движение происходит в системе, находящейся в термодинамическом равновесии. Так, например, если броуновская частица заряжена, то на нее, кроме ударов молекул среды, будут действовать электромагнитные силы со стороны неизбежно присутствующего равновесного излучения. Импульс ΔF, получаемый ею за время Δt, будет складываться из импульса, вызванного ударами ΔF_s, и импульса со

*) См., например: *Планк М.* Введение в теоретическую физику: Пер. с нем.— 2-е изд.— М.: ОНТИ, 1932, ч. II; *Кочин Н. Е., Кибель И. А., Розе Н. В.* Теоретическая гидромеханика.— М.: Гостехиздат, 1948, ч. II, § 23.

**) См., например: *Герцфельд К.* Кинетическая теория материи: Пер. с нем.— М.: ОНТИ, 1935, гл. I, § 24; *Лоренц Г. А.* Статистические теории в термодинамике; Пер. с франц.— М.: ОНТИ, 1935, четвертая лекция § 35.

стороны излучения ΔF_e, так что $\Delta F = \Delta F_s + \Delta F_e$. В силу независимости этих двух воздействий средний квадрат ΔF равен $\overline{\Delta F^2} = \overline{\Delta F_s^2} + \overline{\Delta F_e^2}$.

Полагая по-прежнему $\overline{\Delta F_s^2} = 2B_s\Delta t$, $\overline{\Delta F_e^2} = 2B_e\Delta t$, получим $B = B_s + B_e$. Если частица не заряжена, то действием окружающего излучения можно пренебречь, тогда остается только член B_s; коэффициент трения h_s связан с ним согласно (53.12) соотношением

$$B_s = h_s kT.$$

Если частица движется в вакууме под влиянием одного излучения, то входит только B_e. В этом случае тоже неизбежно действует сила, аналогичная трению, коэффициент которого h_e, причем

$$B_e = h_e kT.$$

Когда действуют оба фактора, коэффициент трения $h = h_s + h_e$. Соотношение $B = hkT$ соблюдено в силу (53.12) и равенства $B = B_s + B_e$, хотя, конечно, характер течения процесса во времени, вообще говоря, иной, чем при наличии только какого-нибудь из двух воздействий.

§ 54. Общие методы статистической теории протекания процессов во времени. Цепи Маркова. Уравнение Эйнштейна — Фоккера

В вопросах статистической кинетики, так же как в частном случае теории броуновского движения, основную роль играет понятие *цепи Маркова*. Под цепью Маркова *) (дискретной) в теории вероятностей понимают следующее. Пусть какая-либо система может находиться в одном из n состояний, которые обозначим номерами 1, 2, 3, ..., n. Предположим, что состояние ее можно наблюдать через определенные промежутки времени, например каждую секунду, в моменты $t = 0, 1, 2, \ldots$ С течением времени могут происходить переходы из одного состояния в другое. Ряд состояний, принимаемых системой с течением времени, представляет собой цепь Маркова, если вероятность того, что при t-м наблюдении система находится в k-м состоянии, полностью определена заданием состояния (например, l) системы для одного из предшествующих наблюдений в момент $t_0 < t$. Эта вероятность может быть записана в виде $w(t_0, l; t, k)$; ее можно назвать *вероятностью перехода* из состояния l в состояние k за время

*) См.: *Марков А. А.* Исчисление вероятностей.— 4-е изд.— М.: Госиздат, 1924; добавление «Замечательный случай испытаний, связанных в цепь». Изложение дискретных цепей в связи с физическими задачами см. в книге: *Mieses R.* Wahrscheinlichkeitsrechnung, § 16. [*Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей.— 5-е изд.— М.: Наука, 1969.]

между t_0 и t. Из сказанного вытекает, что эта вероятность перехода не зависит от того, в каких состояниях система была до момента t_0.

Понятие о цепи Маркова можно распространить на случай, когда состояние системы может быть определено через сколь угодно малые промежутки (t — непрерывный параметр) и когда состояние системы определяется заданием непрерывно изменяющихся параметров $x_1, x_2, \ldots, x_n$. В наших задачах часть этих параметров может определять положение, часть — скорости системы. В дальнейшем мы часто будем для краткости писать один параметр — x. Ряд таким образом определенных, следующих непрерывно друг за другом состояний образует цепь Маркова, если можно ввести вероятность перехода $w(t_0, x_0; t, x)dx$ из состояния x_0, которое система имела в момент t_0, в состояния, для которых x лежит между x и $x + dx$ к моменту t, причем эта вероятность полностью определена заданием x_0 в любой момент t_0.

Если последовательность состояний системы во времени рассматривать как цепь Маркова, то точное задание начального состояния определяет для последующих моментов времени вероятность состояния системы (а не само состояние, как это имеет место в механике).

При этом мы, конечно, понимаем слово «вероятность» в смысле его «физического» определения (§ 3). Мы считаем, что возможные значения состояния системы в момент t образуют «коллектив» и вероятность $w\,dx$ дает относительное число появлений в этом коллективе состояний $(x, x + dx)$. Вопрос о связи вводимой таким образом вероятности состояний со средними по времени будет рассмотрен ниже, в § 60.

К понятию непрерывной цепи Маркова для случайной величины x можно прийти еще следующим образом. Пусть величина $x(t)$ для любого $t > t_0$ может быть представлена как функция от x_0 и $\alpha = \alpha(t_0, t)$, т. е.

$$x = \varphi(x_0, \alpha), \tag{54.1}$$

где α — случайная величина [закон распределения для нее, $w(t_0, t; \alpha)d\alpha$, предполагается заданным], зависящая от промежутка (t_0, t), причем значения α для разных (неперекрывающихся) промежутков времени (t_0, t) *статистически независимы между собой*. Поскольку задано распределение вероятности для α, то этим определено распределение вероятности для x при заданном x_0, т. е. вероятность перехода (зависящая от t_0, x_0, t). Заметим, что если значения α для разных промежутков времени статистически не независимы, то величины $x(t)$ уже не будут представлять собой цепь Маркова, так как тогда, задавая значение $x = x_1$ для момента $t_1 < t_0$, мы тем самым фиксируем $\alpha_1 = \alpha(t_1, t_0)$ и благодаря связи α с α_1 меняем вероятность $w_{\alpha_1}(t_0, t, \alpha)\,d\alpha$, зависящую в этом случае от α_1. Таким образом, в этом случае

задание x_0 не определяет полностью вероятность перехода, она зависит от предшествующих состояний.

Последовательность значений, принимаемых координатой броуновской частицы в рамках теории, изложенной выше, представляет собой цепь Маркова. В самом деле, согласно (53.5) x может быть записано в виде, аналогичном (54.1), а именно:

$$x = x_0 e^{-\sigma t} + \alpha(0,\ t), \tag{54.2}$$

где

$$\alpha(0, t) = \frac{e^{-\sigma t}}{h} \int_0^t e^{\sigma\vartheta} dF(\vartheta)$$

— случайная величина. В силу статистической независимости $dF(t)$ для неперекрывающихся промежутков времени величины α — также статистически независимые для неперекрывающихся промежутков, например для $(0,\ t)$ и $(t',\ t'')$ при $0 < t \leqslant t' < t''$, откуда в силу сказанного выше и следует наличие цепи Маркова для x.

Таким образом, рассматривая в теории броуновского движения последовательный ряд состояний частицы как цепь Маркова, мы тем самым делаем определенное предположение о независимости толчков для разных промежутков времени.

Цепи Маркова, конечно, вовсе не являются наиболее общей мыслимой схемой случайного процесса. Но в статистической физике обычно случайные процессы рассматриваются как процессы, образующие цепи Маркова. Во многих случаях процесс можно представить как цепь Маркова путем введения дополнительных параметров, характеризующих состояние системы в данный момент, например путем описания состояния системы заданием не только ее координат, но и скоростей.

Плотность вероятности перехода $w(t_0,\ x_0;\ t,\ x)$ для цепи Маркова удовлетворяет следующему интегральному уравнению Смолуховского *):

$$w(t_0, x_0; t+\tau, x) = \int w(t_0, x_0; t, z)\, w(t, z; t+\tau, x)\, dz, \tag{54.3}$$

где интегрирование распространено на всю область изменения величины x (или, в случае многих параметров, всех величин x_1, x_2, ..., x_n). В самом деле, вероятность перехода за промежуток времени $(t_0,\ t+\tau)$ из состояния x_0 в состояние $(x,\ x+dx)$ равна сумме произведений вероятностей перехода за промежуток времени $(t_0,\ t)$ из x_0 в любое состояние $(z,\ z+dz)$ и из него за промежуток времени $(t,\ t+\tau)$ в состояние $(x,\ x+dx)$.

---

*) См. сборник: *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение: Пер. с нем.— М.: ОНТИ, 1936. Математическая теория относящихся сюда вопросов развита в работе: *Колмогоров А. Н.* Аналитические методы теории вероятности.— УМН, 1938, вып. 5, с. 5.

Кроме того, очевидно,

$$\int w(t_0, x_0; t, x)\, dx = 1. \tag{54.4}$$

В тех случаях, когда вероятность переходов зависит только от разности $t - t_0$, т. е.

$$w(t_0, x_0; t, x) = w(x_0, t - t_0, x),$$

случайный процесс можно называть *однородным по времени*. В задачах о флуктуациях в системе при стационарных внешних условиях, в частности при тепловом равновесии, это имеет место всегда. Если при $t \to \infty$ вероятность перехода стремится к некоторому пределу:

$$\lim_{t\to\infty} w(x_0, t, x) = w(x),$$

не зависящему от начального состояния системы, то мы говорим, что существует *предельная* или *стационарная вероятность*.

Предельная вероятность удовлетворяет следующему уравнению, получающемуся из (54.3) при переходе в нем к пределу $t \to \infty$:

$$w(x) = \int w(z)\, w(z, \tau, x)\, dz. \tag{54.5}$$

Можно также найти вероятность какого-либо состояния в момент t, если в момент t_0 задано не начальное состояние, а вероятность его

$$w_0(x_0)dx_0,$$

т. е. вероятность определенных значений x_0. Искомая вероятность равна, очевидно,

$$w(t, x) = \int w_0(x_0)\, w(t_0, x_0; t, x)\, dx_0 \tag{54.6}$$

и, как легко убедиться, умножив (54.3) на $w_0(x_0)\, dx_0$ и интегрируя, удовлетворяет уравнению

$$w(t + \tau, x) = \int w(t, z)\, w(t, z; t + \tau, x)\, dz, \tag{54.7}$$

причем при $t = 0$

$$w(0, x) = w_0(x), \tag{54.8}$$

а при $t \to \infty$ $w(t, x)$ стремится к стационарной вероятности $w(x)$ (если она существует). Если распределение $w_0(x_0)$ в начальный момент стационарное: $w_0(0, x_0) = w(x_0)$, оно в силу (54.4) будет таким же для любого следующего момента времени.

Если сделать ряд предположений о вероятностях перехода, то решение интегрального уравнения Смолуховского (54.3) может быть сведено к решению уравнения в частных производных, так называемого *уравнения Эйнштейна — Фоккера*. Мы рассмотрим

одномерный случай, когда состояние системы определено одним параметром x, и сделаем следующие допущения*). Мы предположим, во-первых, что процесс происходит так, что существуют конечные пределы:

$$\lim_{\tau\to 0}\frac{\overline{z-x}}{\tau}=\lim\frac{1}{\tau}\int(z-x)\,w(t,x;\,t+\tau,z)\,dz=A(t,x), \tag{54.9}$$

$$\lim_{\tau\to 0}\frac{\overline{(z-x)^2}}{\tau}=\lim\frac{1}{\tau}\int(z-x)^2\,w(t,x;\,t+\tau,z)\,dz=2B(t,x). \tag{54.10}$$

Величина $A(t,\,x)$ дает среднюю скорость *систематического изменения* x, величина $B(t,\,x)$ — меру интенсивности *толчков* **). Они являются характеристиками данного процесса. Мы предположили, таким образом (подобно тому как это имело место в рассмотренных выше случаях), что $\overline{(z-x)^2}=\overline{\Delta x^2}$ пропорционально τ для малых τ. Второе предположение должно выражать то, что для малых τ вероятности сколько-нибудь значительных изменений величины x очень малых и достаточно быстро стремятся к нулю. Это требование можно выразить в виде

$$\lim_{\tau\to 0}\frac{\overline{|z-x|^3}}{\tau}=\lim\frac{1}{\tau}\int|z-x|^3\,w(t,x;\,t+\tau,z)\,dz=0. \tag{54.11}$$

Условие это легко понять, если принять во внимание, что для малых $z-x$ величина $|z-x|^3$ очень мала, для больших же $z-x$, $w(t,\,x;\,t+\tau,\,z)$ должна так быстро стремиться к нулю, что соответствующие члены стремятся к нулю вместе с τ (но все же так, что величина $B(t,\,x)$ не равна нулю) ***).

Задаче, поставленной таким образом, можно привести в соответствие символическое уравнение движения:

$$\dot{x}=A(t,\,x)+\text{беспорядочные толчки.}$$

---

*) Вывод (в упрощенном виде) заимствован из работы: *Колмогоров А. Н.* Аналитические методы.— УМН, 1938, вып. 5, с. 5, §§ 13 и 14. А. Н. Колмогоров показывает, что наше первое предположение (54.10) является, вообще говоря, следствием второго (54.11).

**) О разделении на систематическое и беспорядочное изменение см. мелкий шрифт § 56.

***) Это требование характеризует задачу в том смысле, что позволяет рассматривать x как непрерывно изменяющуюся величину. Выводы, полученные с помощью этого условия, неприменимы поэтому для случая броуновского движения (например в газе) для очень малых промежутков времени, если под x подразумевать скорость частицы u (и считать, что в момент соударения она мгновенно меняется). Действительно, согласно формулам теории газов вероятность того, что за время τ (малое по сравнению с временем свободного пробега ϑ) произойдет соударение, равна $1-e^{-\tau/\vartheta}\approx\tau/\vartheta$. При соударении скорость изменяется в среднем на конечную величину $\pm\delta$, так что $\overline{|\Delta u|^3}=\delta^3\tau/\vartheta$ и условие $\overline{|\Delta u|^3}/\tau\to 0$ (при $\tau\to 0$), очевидно, невыполнимо.

Для вывода уравнения Эйнштейна — Фоккера помножим (54.3) на произвольную функцию $q(x)$, обращающуюся в нуль вместе со своей производной на границах области изменения, и проинтегрируем по всей этой области, например от $x=-\infty$ до $+\infty$. Тогда

$$\int q(x)\, w(t_0, x_0; t+\tau, x)\, dx = \\ = \int w(t_0, x_0; t, z)\, dz \int w(t, z; t+\tau, x)\, q(x)\, dx.$$

Разложив в правой части $q(x)$ в ряд по степеням $x-z$, перенося первый член в левую часть и разделив на τ, получим

$$\int q(x) \frac{w(t_0, x_0; t+\tau, x) - w(t_0, x_0; t, x)}{\tau} dx = \\ = \int w(t_0, x_0; t, z) \left[q'(z) \frac{\overline{x-z}}{\tau} + q''(z) \frac{\overline{(x-z)^2}}{2\tau} + q'''(\zeta) \frac{\overline{(x-z)^3}}{6\tau} \right] dz,$$

причем значение ζ лежит между z и x. Заметим, что если $|q'''(\zeta)| < M$, то член с третьей производной в правой части меньше $M\overline{|x-z|^3}/6\tau$ и стремится к нулю при $\tau \to 0$ в силу (54.11).

Переходя к пределу $\tau \to 0$, принимая во внимание (54.9) и (54.10), имеем

$$\int q(x) \frac{\partial w(t_0, x_0; t, x)}{\partial t} dx = \\ = \int w(t_0, x_0; t, z) [q'(z) A(t, z) + q''(z) B(t, z)]\, dz. \quad (54.12)$$

Выполняя справа интегрирование по частям, принимая во внимание, что на границах $q = q' = 0$, и изменяя обозначение переменной интегрирования z на x, получим

$$\int q(x) \left\{ \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial (Aw)}{\partial x} - \frac{\partial^2 (Bw)}{\partial x^2} \right\} dx = 0.$$

Так как это уравнение должно иметь место при произвольном $q(x)$, то *) для плотности вероятности перехода $w(t_0, x; t, x)$ отсюда вытекает уравнение Эйнштейна — Фоккера:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial [A(t, x)\, w]}{\partial x} + \frac{\partial^2 [B(t, x)\, w]}{\partial x^2}. \quad (54.13)$$

Это дифференциальное уравнение — типа уравнения теплопроводности (параболического типа). Нужно найти его решение,

*) См. так называемую основную лемму вариационного исчисления, например, в книге: *Курант Р., Гильберт Д.* Методы математической физики: Пер. с нем.— 3-е изд.— М.: Гостехиздат, 1951, т. I, гл. IV, § 3, п. 1.

удовлетворяющее условию нормирования (54.4), обращающееся при $t=0$ в нуль всюду, кроме $x=x_0$, решение того же типа, что и решение задачи распространения тепла из точки.

Вероятность $w(t, x)$ состояния x в момент t при заданном начальном распределении $w_0(x_0)$, как легко убедиться, подставляя (54.7) в (54.13), также удовлетворяет уравнению Эйнштейна — Фоккера. Начальные условия для нее даются выражением (54.8) *).

Уравнение Эйнштейна — Фоккера (54.13) допускает следующее наглядное истолкование, которым часто пользуются для его вывода. Пусть мы имеем большое число броуновских частиц, выходящих в момент t_0 из x_0 и движущихся независимо друг от друга. Концентрация их в точке x в момент t пропорциональна $w(t_0, x_0; t, x)$. Поток частиц S складывается из «гидродинамического» потока Aw, где A — скорость систематического их движения, и потока диффузии $-\partial(Bw)/\partial x$, так что $S=Aw-\partial(Bw)/\partial x$. Уравнение (54.13) представляет собой уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\frac{\partial S}{\partial x}=0.$$

Допустим, что A и B не зависят от t. Стационарное решение должно удовлетворять (54.13) при $\partial w/\partial t=0$, откуда

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[Aw-\frac{\partial}{\partial x}(Bw)\right]=0,$$

т. е.

$$\frac{\partial(Bw)}{\partial x}-Aw=\text{const}.$$

Если область изменения x простирается от $-\infty$ до $+\infty$, то в бесконечности $w=\partial w/\partial x=0$ **) и, следовательно,

$$\frac{\partial(Bw)}{\partial x}-Aw=0. \tag{54.14}$$

---

*) Заметим еще, что плотность вероятности перехода $w(t_0, x_0; t, x)$ удовлетворяет, как функция «начальных» переменных t_0, x_0, уравнению, сопряженному с уравнением Эйнштейна — Фоккера:

$$-\frac{\partial w}{\partial t_0}=A(t_0, x_0)\frac{\partial w}{\partial x_0}+B(t_0, x_0)\frac{\partial^2 w}{\partial x_0^2}.$$

См.: *Колмогоров А. Н.*, цит. на с. 367. Применение аналогичного уравнения в связи с некоторыми другими задачами теории броуновского движения см. ниже, § 58.

**) Можно показать, что это имеет место при следующих условиях: а) $C''>B>C'$, где C'' и C' — два некоторых положительных числа; б) при $x\to\infty$ A — отрицательное, при $x\to-\infty$ A — положительное, причем и в том, и в другом случае по абсолютной величине больше некоторой постоянной (см.: *Понтрягин Л. С., Андронов А. А., Витт А. А.* — ЖЭТФ, 1933, т. 3, с. 172. Если эти условия не выполнены, то стационарное решение может и не существовать; ср. примеры, приведенные в § 55.

Отсюда находим

$$w(x) = \frac{C}{B} \exp\left\{\int_0^x \frac{A(\xi)\, d\xi}{B(\xi)}\right\}.$$

Постоянную C нужно определить из условия нормирования (54.4).

В теории процессов в системе, находящейся при постоянных внешних условиях, например в теории флуктуаций в изолированной или изотермической системе, кроме допущения о том, что состояние системы представляет собой цепь Маркова, делается еще второе основное допущение: допускается, что вероятности переходов таковы, что существует предельная (стационарная) вероятность состояния. Эта стационарная вероятность и является той «вероятностью состояний» безотносительно к какому-нибудь начальному состоянию, которая рассматривается в термодинамической статистике. Для изотермической системы соответствующее ей распределение является каноническим, для изолированной системы — микроканоническим распределением.

§ 55. Некоторые применения уравнения Эйнштейна — Фоккера

Рассмотрим ряд простейших применений изложенной общей теории, прежде всего свободное броуновское движение в одном измерении. Мы будем рассматривать явление, схематизируя его так же, как в § 53, и будем определять состояние частицы только заданием ее положения, не рассматривая ее скорости. В согласии со сказанным в § 54 мы полагаем в уравнении Эйнштейна — Фоккера $A(x) = 0$. Величину же

$$B = \frac{1}{2} \lim \frac{\overline{(z-x)^2}}{\tau} = \frac{1}{2} \lim \frac{\overline{s^2}}{\tau},$$

не зависящую в силу однородности процесса во времени и в пространстве ни от t, ни от x, обозначим через D. Уравнение Эйнштейна — Фоккера обращается в уравнение диффузии:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \tag{55.1}$$

Решение его, удовлетворяющее сформулированному выше начальному условию и условию нормирования, имеет вид

$$w(x_0, t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right\}. \tag{55.2}$$

Распределение — гауссовское; оно все время расплывается, так что стационарного решения не существует. В согласии со ска-

ванным выше о задачах, относящихся к системе в тепловом равновесии, это — исключительный случай, связанный с допущением, что частица движется в бесконечном пространстве. Допустив, что броуновская частица не может выйти из некоторого объема (сосуда), мы пришли бы к выражению для вероятности, допускающему стационарное распределение.

Из (55.1) видно еще, между прочим, что вероятность значений случайной функции с независимым изменением [в данном случае такой функцией является $x(t)$], удовлетворяющей условиям (54.10) и (54.11), дается гауссовским выражением.

Рассмотрим еще случай броуновского движения в поле тяжести. «Уравнение движения» возьмем в согласии с (53.2) в виде

$$\dot{x} = -\frac{g}{h} + \text{толчки}$$

(ось x направлена вверх), где g — напряженность поля тяжести, h — по-прежнему коэффициент трения. Уравнение Эйнштейна — Фоккера имеет вид ($G = g/h$)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = G\frac{\partial w}{\partial x} + D\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \tag{55.3}$$

Решение его

$$w(x_0, t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} \exp\left\{-\frac{(x + Gt - x_0)^2}{4Dt}\right\}.$$

Таким образом, распределение — гауссовское, причем центр его смещается вниз (падает) со скоростью G; кроме того, кривая распределения расплывается.

Рассмотрим теперь (одномерный) случай, когда в начале координат помещена горизонтальная стенка, от которой отражаются частицы. Тогда при $x > 0$ вероятность $w(x_0, t, x)$ должна удовлетворять (55.3) и, кроме того, условию нормирования

$$\int_0^\infty w(x_0, t, x)\, dx = 1.$$

Дифференцируя это последнее по t и пользуясь (55.3), получим

$$0 = \frac{\partial}{\partial t}\int_0^\infty w\, dx = \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial w}{\partial x} + Gw\right) dx = -\left[D\frac{\partial w}{\partial x} + Gw\right]_{x=0},$$

так как при $x = \infty$ $w = \partial w/\partial x = 0$. Таким образом, при $x = 0$ должно быть выполнено граничное условие

$$D\frac{\partial w}{\partial x} + Gw = 0.$$

Интенсивность света, рассеянного в жидкости, мы получим, применяя формулу (29.17). Как мы видели, однако, для ее применимости необходимо, чтобы флуктуации плотности в разных объемах были *статистически независимы* между собой, именно, необходимо, чтобы удовлетворялось равенство $\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = 0$. Покажем, что для жидкости это действительно имеет место, для чего воспользуемся принципом Больцмана в том виде, как он был сформулирован в § 30. Действительно, свободная энергия жидкости равна сумме свободных энергий ее частей, каждая из которых зависит от плотности этой части. Отсюда, в силу сказанного в § 30, вытекает независимость флуктуаций плотности в двух разных объемах, а значит, равенство $\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = 0$.

Покажем еще, что применение принципа Больцмана дает сразу полное решение задачи. Выделим в жидкости две малые части заданных масс m_1 и m_2. Массу остальной части жидкости обозначим через m_3. В качестве переменных ξ_1, ξ_2 возьмем удельные объемы v_1, v_2 этих двух выделенных частей. Так как объем жидкости мы считаем постоянным, то, обозначая через v_3 удельный объем остальной массы жидкости m_3, имеем условие

$$m_1v_1 + m_2v_2 + m_3v_3 = \text{const}. \tag{32.3}$$

Обозначим свободную энергию единицы массы через $f(v_i)$, тогда свободная энергия всей жидкости будет равна

$$\psi = m_1f(v_1) + m_2f(v_2) + m_3f(v_3). \tag{32.4}$$

Разложим эту функцию в ряд, приняв во внимание, что при равновесии удельные объемы постоянны ($v_1 = v_2 = v_3 = v$). Если учесть (32.3), то видно, что члены первого порядка по отношению к Δv_1, Δv_2, Δv_3 обращаются в нуль, как это и должно быть. Члены второго порядка дают

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f(v)}{\partial v^2}\left(m_1\Delta v_1^2 + m_2\Delta v_2^2 + m_3\Delta v_3^2\right); \tag{32.5}$$

стоящие здесь производные берутся для значения удельного объема, равного $v_i = v$,— для равновесного состояния. В силу (32.3)

$$\Delta v_3 = -\frac{m_1\Delta v_1 + m_2\Delta v_2}{m_3}.$$

Так как m_1/m_3 и m_2/m_3 очень малы по сравнению с единицей, то, следовательно, член $m_3\Delta v^2$ очень мал по сравнению с двумя первыми членами в скобках в (32.5) и им можно пренебречь.

Учитывая, что

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v} = -p, \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v},$$

получим

$$\Delta\psi = \frac{1}{2}\left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)(m_1\Delta v_1^2 + m_2\Delta v_2^2). \tag{32.6}$$

Отсюда видно, что $\Delta\psi$ не содержит члена с произведением $\Delta v_1\Delta v_2$. Поэтому, пользуясь равенством (32.5), находим

$$\overline{\Delta v_1\Delta v_2} = 0, \tag{32.7}$$

$$\overline{\Delta v_i^2} = \frac{kT}{m_i(-\partial p/\partial v)}, \quad i = 1, 2. \tag{32.8}$$

Равенство (32.7) показывает, что флуктуации удельного объема, а значит, и пропорциональные им флуктуации плотности в разных объемах *некогерентны* между собой, и, следовательно, выражение (29.17) применимо для интенсивности рассеянного света. Равенство (32.8) дает выражение для $\overline{\Delta\rho^2}$, а именно, $\overline{\Delta\rho^2} = \overline{\Delta v^2}/v^4$, совпадающее с полученными прежде (32.2). Для величины, входящей в (29.17), получаем

$$\frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\bar{\rho}^2}\,dV = \frac{kT}{-v\,\partial p/\partial v}$$

и для интенсивности рассеянного света имеем

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4\sin\vartheta}{(4\pi c^2 r)^2}\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2\frac{kT}{-v\,\partial p/\partial v}V, \tag{32.9}$$

где V — весь рассеивающий объем.

Выражение, дающее интенсивность молекулярно рассеянного света, находится в удовлетворительном согласии с опытом. Впрочем, здесь (так же как и для газов) необходимо, кроме влияния флуктуаций плотности, учитываемого этим выражением, учесть также другие причины рассеяния света, в частности, необходимо учесть *флуктуации анизотропии*, т. е. возникновение отдельных неизотропных областей в жидкости в том случае, когда ее молекулы не обладают шаровой симметрией. Это обстоятельство ведет к частичной *деполяризации* рассеянного света и к увеличению его интенсивности. Для жидкостей учет этих причин рассеяния может быть проведен гораздо менее надежно, чем для газов. Согласие теории с опытом здесь не такое хорошее, как для газов.

При выводе мы предполагали, что свободная энергия жидкости аддитивно складывается из свободных энергий ее частей, находящихся в объемах v_1, v_2, ... Это значит, что мы пренебрегали свободной энергией, соответствующей взаимодействию частиц, находящихся в разных объемах (и притом даже тогда, когда два объема находятся рядом), по сравнению с энергией взаимодействия частиц внутри одного и того же объема. Это, действительно, допустимо, так как наши объемы v_1, v_2, ... должны быть лишь

вых координатах $z'_\alpha - x'_\alpha$ и принять во внимание (56.4). Таким образом, B_{kj} — компоненты тензора 2-го ранга, величины же A_k не являются компонентами вектора, и из равенства их нулю в одной координатной системе не следует, что они равны нулю в другой. Поэтому A_k не могут служить инвариантной характеристикой систематического изменения.

В случае, когда метрика в пространстве $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ не введена, уравнение Эйнштейна — Фоккера можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left[\Delta \cdot B_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{v}{\Delta}\right)\right] - \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(R_\alpha v).$$

Здесь $v = wQ$, так что вероятность состояния dx равна $v\,dx$; Δ — произвольная положительная величина, преобразующаяся согласно формуле

$$\Delta' = \Delta\frac{\partial(x_1, x_2, \ldots, x_n)}{\partial(x'_1, x'_2, \ldots, x'_n)}, \quad R_k = A_k - \frac{1}{\Delta}\frac{\partial}{\partial x'_\beta}(B_{k\beta}\Delta);$$

R_k — вектор, которым можно характеризовать систематическое изменение x_k. Однако, очевидно, выбор его неоднозначен ввиду произвольности Δ.

В качестве первого примера рассмотрим броуновское движение при отсутствии внешних сил в трех измерениях, считая, что состояние частицы определяется заданием ее координат x, y, z. Процесс однороден во времени, так что вероятность переходов зависит только от длины промежутка времени, а не от начала и конца его. Систематического смещения нет, поэтому $A_x = A_y = A_z = 0$. Кроме того, ввиду изотропии и однородности среды, в которой происходит броуновское движение, направления осей x, y, z совершенно равноправны, поэтому $B_{xx} = B_{yy} = B_{zz} = D = \text{const}$ и, кроме того, $B_{xy} = B_{yz} = B_{zx} = 0$. Последнее равенство следует из (56.3), если принять во внимание, что, например, смещение, при котором $(x - x_0)(y - y_0)$ положительно, и смещение, при котором это произведение имеет ту же величину, но отрицательно,— одинаково вероятны. Кроме того, $Q = 1$, так как координаты декартовы.

Для вероятности перехода $w = w(x_0, y_0, z_0; t, x, y, z)$ уравнение (56.6) принимает вид

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right). \tag{56.7}$$

Решение его, удовлетворяющее начальным условиям и условию нормирования *), следующее:

$$w = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}}\exp\left\{-\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}{4Dt}\right\}. \tag{56.8}$$

---

*) См., например: *Крылов А. Н.* О некоторых дифференциальных уравнениях математической физики.— 5-е изд.— М.; Л.: Гостехиздат, 1950, § 26. [Или: *Франк Ф., Мизес Р.* Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики: Пер. с нем.— М.; Л.: ОНТИ, 1937, ч. II, с. 635.]

§ 57. Вращательное броуновское движение

Разберем вопрос о вращениях, которые получает частица, помещенная в жидкость или газ под влиянием теплового движения. Ориентировку частицы будем характеризовать полярными углами ϑ, φ, определяющими положение в пространстве некоторого направления, связанного с частицей (которое мы будем называть осью частицы). Вращение же частицы вокруг этой оси мы рассматривать не будем. Мы допускаем, кроме того, что на частицу действует некоторый момент сил $M(t, \vartheta)$, вращающий ее ось в плоскости меридиана, т. е. в плоскости $\varphi = \text{const}$. Такой вращающий момент будет, например, действовать на частицу, если частица обладает электрическим моментом p, направленным по ее оси, и находится в электрическом поле напряженности E, направленном по полярной оси неподвижной координатной системы ϑ, φ. В этом случае

$$M = -pE \sin \vartheta.$$

Для решения задачи вводим вероятность $w \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$. Проекция $\Delta\delta_P$ углового смещения направления оси частицы $\Delta\delta$ на плоскость P, образующую угол χ с плоскостью меридиана, проходящего через начальное направление оси, равна сумме проекций смещения по меридиану и по параллели. Она с точностью до членов первого порядка в $\Delta\vartheta$ и $\Delta\varphi$ может быть поэтому записана в виде

$$\Delta\delta_P = \Delta\vartheta \cos\chi + \Delta\varphi \sin\vartheta \sin\chi \tag{57.1}$$

(в этом приближении можно пренебречь кривизной единичной сферы и рассматривать $\Delta\delta_P$, $\Delta\vartheta$, $\Delta\varphi \sin\vartheta$ как отрезки на плоскости).

Ввиду того, что толчки на частицу со стороны молекул действуют равномерно во всех направлениях, средний квадрат проекции смещения не должен зависеть от поворота плоскости проекции P. Принимая во внимание (56.3) и (56.4) (ввиду последнего условия приближенное выражение (57.1) для $\Delta\delta_P$ достаточно), получим

$$\lim_{\tau=0} \frac{\overline{\Delta\delta_P^2}}{2\tau} = B_{PP} =$$

$$= \lim \frac{1}{2\tau} \left(\overline{\Delta\vartheta^2} \cos^2\chi + 2\overline{\Delta\vartheta\Delta\varphi} \sin\vartheta \cos\chi \sin\chi + \overline{\Delta\varphi^2} \sin^2\vartheta \sin^2\chi\right) =$$

$$= B_{\vartheta\vartheta} \cos^2\chi + 2B_{\vartheta\varphi} \sin\vartheta \cos\chi \sin\chi + B_{\varphi\varphi} \sin^2\chi =$$

$$= \frac{1}{2}\left(B_{\vartheta\vartheta} + B_{\varphi\varphi} \sin^2\vartheta\right) + \frac{1}{2}\left(B_{\vartheta\vartheta} - B_{\varphi\varphi} \sin^2\vartheta\right) \cos 2\chi + \frac{1}{2} B_{\vartheta\varphi} \sin\vartheta \sin 2\chi.$$

Это выражение не должно зависеть ни от φ, ни от ϑ, ни от t (последнее — в силу стационарности закона толчков); поэтому необходимо, чтобы

$$B_{\vartheta\vartheta} + B_{\varphi\varphi} \sin^2\vartheta = \text{const} = D, \tag{57.2}$$

$$B_{\vartheta\varphi} = 0. \tag{57.3}$$

Систематическое изменение угла ϑ вызвано действием момента сил M. Скорость R_ϑ систематического изменения угла ϑ нужно приравнять угловой скорости вращения оси частицы вокруг оси, проходящей перпендикулярно плоскости меридиана и равной M/h, где h — коэффициент трения при вращении.

Обозначим угол поворота за время τ вокруг этой оси через $\Delta\delta_\vartheta$; тогда

$$R_\vartheta = \lim_{\tau\to 0} \frac{\overline{\Delta\delta_\vartheta}}{\tau}. \tag{57.4}$$

Угол $\Delta\delta_\vartheta$ нужно теперь выразить через $\Delta\vartheta$ и $\Delta\varphi$ с точностью до членов второго порядка включительно, так как $\lim \dfrac{\overline{\Delta\vartheta^2}}{\tau} = 2B_{\vartheta\vartheta}$ и $\lim \dfrac{\overline{\Delta\varphi^2}}{\tau} 2B_{\varphi\varphi}$ не равны нулю.

Обозначим углы, определяющие направления оси частицы при $\tau = 0$, через ϑ и φ, при τ — через $\vartheta' = \vartheta + \Delta\vartheta$ и $\varphi' = \varphi + \Delta\varphi$, а угловое смещение оси — через $\Delta\delta$. Пользуясь формулами сферической тригонометрии, из рис. 23 (все нанесенные на нем линии — дуги *больших кругов*) найдем

$$\cos\vartheta' = \cos\vartheta\cos\Delta\delta + \sin\vartheta\sin\Delta\delta\cos\psi,$$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\sin\psi} = \frac{\sin\Delta\delta}{\sin\Delta\varphi}, \quad \operatorname{tg}\Delta\delta_\vartheta = -\operatorname{tg}\Delta\delta\cos\psi.$$

Отсюда приближенно, с требуемой точностью, находим

$$\Delta\delta = \sqrt{\Delta\vartheta^2 + \Delta\varphi^2\sin^2\vartheta + \Delta\varphi^2\Delta\vartheta\sin\vartheta\cos\vartheta},$$

$$\Delta\delta\sin\psi = \Delta\varphi\sin\vartheta\,(1 + \cos\vartheta\Delta\vartheta),$$

$$\Delta\delta_\vartheta = -\Delta\delta\cos\psi = \sqrt{\Delta\delta^2 - \Delta\delta^2\sin^2\psi} =$$

$$= \sqrt{\Delta\vartheta^2 + \Delta\varphi^2\Delta\vartheta\cos\vartheta\sin\vartheta} = \Delta\vartheta - \frac{1}{2}\Delta\varphi^2\sin\vartheta\cos\vartheta$$

и

$$R_\vartheta = \lim_{\tau\to 0}\frac{\overline{\Delta\delta_\vartheta}}{\tau} = \lim\frac{\overline{\Delta\vartheta}}{\tau} - \frac{1}{2}\sin\vartheta\cos\vartheta\lim\frac{\overline{\Delta\varphi^2}}{\tau} =$$

$$= A_\vartheta - \sin\vartheta\cos\vartheta B_{\varphi\varphi} = A_\vartheta - D\operatorname{ctg}\vartheta.$$

Полагая $R_\vartheta = M/h$, получим

$$A_\vartheta = \frac{M}{h} + D\operatorname{ctg}\vartheta. \tag{57.5}$$

Уравнение Эйнштейна — Фоккера в нашем случае согласно (56.6) пишем в виде

$$\dot{w} = \frac{1}{\sin\vartheta}\left[\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2}(B_{\vartheta\vartheta}\,w\sin\vartheta) + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}(B_{\varphi\varphi}w)\sin\vartheta - \right.$$

$$\left. - \frac{\partial}{\partial\vartheta}(A_\vartheta\,w\sin\vartheta) + \frac{\partial^2(B_{\vartheta\varphi}w\sin\vartheta)}{\partial\vartheta\partial\varphi}\right].$$

Подставляя сюда $B_{\vartheta\vartheta}$ и $B_{\varphi\varphi}$ из (57.2), $B_{\vartheta\varphi}$ из (57.3), A_ϑ из (57.5) и $A_\varphi = 0$, имеем

$$\sin\vartheta\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\left(D\frac{\partial w}{\partial\vartheta} - \frac{M}{h}w\right) + \frac{D}{\sin\vartheta}\frac{\partial^2 w}{\partial\varphi^2}. \tag{57.6}$$

Предположим сначала, что момент $M = -K\sin\vartheta$, причем K — постоянная (например, в приведенном выше примере диполя $K = pE$). Соответствующая ему потенциальная энергия равна $\varepsilon = K\cos\vartheta$, $M = -\partial\varepsilon/\partial\vartheta$. Из соображений симметрии стационарное распределение w_0 должно, очевидно, зависеть только от ϑ и удовлетворять уравнению, получающемуся из (57.6), если в нем положить $\partial w/\partial t = 0$, $\partial w/\partial\varphi = 0$, откуда

$$\sin\vartheta\left(D\frac{\partial w_0}{\partial\vartheta} - \frac{M}{h}w_0\right) = C'.$$

Легко убедиться, что постоянную C' нужно положить равной нулю, так как иначе решение нельзя будет нормировать. Поэтому, подставляя $M = -\partial\varepsilon/\partial\vartheta$, получим

$$D\frac{\partial w_0}{\partial\vartheta} + \frac{w_0}{h}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\vartheta} = 0.$$

Решение этого уравнения

$$w_0 = Ce^{-\varepsilon/hD}.$$

При этом постоянную C нужно определить из условия нормирования

$$2\pi\int_0^\pi w_0 \sin\vartheta\, d\vartheta = 1. \tag{57.7}$$

Распределение w_0 имеет вид распределения Больцмана (или канонического распределения Гиббса). Совпадение будет полным, если положить

$$Dh = kT. \tag{57.8}$$

Это соотношение для вращательного броуновского движения вполне аналогично соотношению для поступательного. Предполагая, что частица есть шар радиуса a, и принимая для коэффициента трения при вращении выражение Стокса *) $h = 8\pi\eta a^3$, где η — коэффициент вязкости жидкости, получим для коэффициента диффузии D вращательного броуновского движения формулу Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{8\pi\eta a^3}. \tag{57.9}$$

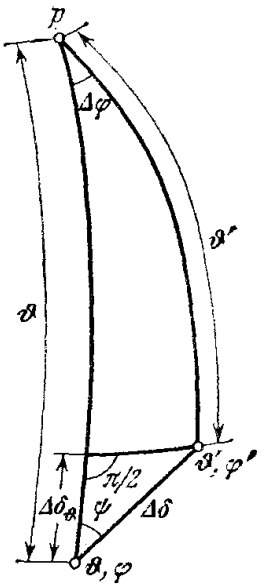


Рис. 23.

Переходя к рассмотрению вероятностей перехода, предположим, что $M = 0$. Будем отсчитывать ϑ от направления оси частицы в момент t_0; тогда в силу симметрии w не будет зависеть от φ. Кроме того, примем во внимание, что процесс однороден во времени и вероятности перехода зависят только от длины промежутка времени t, так что, не нарушая общности, можно положить $t_0 = 0$. Из (57.6) для плотности вероятности перехода $w(0, t, \vartheta)$ получим уравнение

$$\sin\vartheta\frac{\partial w}{\partial t} = D\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial w}{\partial\vartheta}\right). \tag{57.10}$$

Пользуясь этим уравнением, можно следующим образом определить средний квадрат синуса угла смещения частицы, не решая самого уравнения. Примем во внимание, что

$$\overline{\sin^2\vartheta} = 2\pi\int_0^\pi w\sin^3\vartheta\, d\vartheta. \tag{57.11}$$

---

*) См., например: *Кочин Н. Е., Кибель И. А., Розе Н. В.* Теоретическая гидромеханика.— М.; Л.: Гостехиздат, 1937, ч. II.

Умножая (57.10) на $2\pi \sin^2\vartheta$ и интегрируя по ϑ, получим

$$2\pi \int_0^\pi \sin^3\vartheta \frac{\partial w}{\partial t}\, d\vartheta = \frac{d}{dt}\overline{\sin^2\vartheta} = 2\pi D \int_0^\pi \sin^2\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial w}{\partial\vartheta}\right) \partial\vartheta. \quad (57.12)$$

Преобразуя интеграл в правой части путем двукратного интегрирования по частям и принимая при этом во внимание, что $\sin\vartheta$ для пределов интеграла обращается в нуль, находим

$$\int_0^\pi \sin^2\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial w}{\partial\vartheta}\right) d\vartheta = -2\int_0^\pi \sin^2\vartheta \cos\vartheta \frac{\partial w}{\partial\vartheta}\, d\vartheta =$$

$$= 4\int_0^\pi w \sin\vartheta\, d\vartheta - 6\int_0^\pi w \sin^3\vartheta\, d\vartheta.$$

Подставляя это в (57.12) и принимая во внимание (57.11) и (57.7), получим

$$\frac{d}{dt}\overline{\sin^2\vartheta} = 4D - 6D\overline{\sin^2\vartheta}.$$

Интегрируя это дифференциальное уравнение для $\overline{\sin^2\vartheta}$ при начальном условии $\overline{\sin^2\vartheta} = 0$ при $t = 0$, имеем

$$\overline{\sin^2\vartheta} = \frac{2}{3}(1 - e^{-6Dt}). \quad (57.13)$$

При малых t величину $\sin^2\vartheta$ можно заменить на ϑ^2, а $1 - e^{-6Dt}$ на $6Dt$; тогда мы получим формулу Эйнштейна

$$\overline{\vartheta^2} = 4Dt, \quad (57.14)$$

вполне аналогичную соответствующей формуле для поступательного броуновского движения [см. (53.1), для двух измерений]. Для очень больших t функция e^{-6Dt} стремится к нулю и $\sin^2\vartheta$ стремится к $2/3$ — значению, соответствующему равной вероятности всех направлений.

Решение (неотрицательное) уравнения (57.10), удовлетворяющее условию нормирования (57.7) и при $t = 0$ обращающееся в нуль всюду, при $\vartheta \neq 0$ может быть получено общими методами решения краевых задач *); оно имеет вид

$$w = \frac{1}{4\pi}\sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\, P_n(\cos\vartheta)\, e^{-n(n+1)Dt},$$

где $P_n(\cos\vartheta)$ — полиномы Лежандра, удовлетворяющие условиям ортогональности

$$\int_0^\pi P_n(\cos\vartheta)\, P_m(\cos\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta = \begin{cases} 0, & n \neq m, \\ (2n+1)/2, & n = m. \end{cases}$$

*) См., например: *Курант Р., Гильберт Д.* Методы математической физики: Пер. с нем.— 3-е изд.— М.: Гостехиздат, 1951, т. I, гл. V.

§ 58. Задачи о достижении границ. Применение к вычислению числа соударений броуновской частицы

Мы рассмотрим здесь специальные задачи, относящиеся к теории случайных процессов. Они связаны с вопросами, для решения которых необходимо знание вероятности того, что в течение заданного времени броуновская частица коснется границ заданного объема. Простейшим случаем задач этого рода является вопрос, возникающий в связи с экспериментальной установкой Бриллюэна *). Брюллюэн обработал стенки сосуда с жидкостью, содержащей броуновские частицы, таким образом, что частица, попав на стенку, остается на ней и выпадает из раствора. Он определил затем число частиц, приставших к стенке за данное время.

Рассмотрим сначала одномерную задачу. Пусть **) x — координата центра броуновской частицы или вообще параметр, определяющий состояние рассматриваемой системы. Предположим, что в момент $t = 0$ частица (для определенности мы будем говорить о частице) находилась в точке x, и обозначим через $W(x, t)$ вероятность того, что она за время t хотя бы раз достигнет либо точки a, либо точки b. Обозначим, далее, через $v(x, t, \xi)\,d\xi$ вероятность перехода за время t из точки x в интервал $(\xi, \xi + d\xi)$ без касания при этом границы a или b. Вероятность того, что частица, выйдя из точки x, ни разу не достигнув границ a или b, будет ко времени t в какой-нибудь точке внутри интервала (a, b), равна $\int_a^b v(x, t, \xi)\,d\xi$; с другой стороны, она равна, очевидно, $1 - W(x, t)$, так что

$$\int_a^b v(x, t, \xi)\,d\xi + W(x, t) = 1. \tag{58.1}$$

Вероятность $W(x, \tau + t)$ того, что за время $\tau + t$ произойдет хотя бы одно соударение, равна сумме двух вероятностей: вероятности $W(x, \tau)$ того, что хотя бы одно соударение произойдет за время τ, и вероятности того, что за время τ соударение не произойдет, а оно произойдет за остальной промежуток времени t, равной

$$\int_a^b v(x, \tau, \xi)\,W(\xi, t)\,d\xi.$$

Поэтому получаем соотношение, похожее на уравнение (54.3):

$$W(x, \tau + t) = W(x, \tau) + \int_a^b v(x, \tau, \xi)\,W(\xi, t)\,d\xi. \tag{58.2}$$

На границах отрезка при $x = a$ и $x = b$ вероятность $W(x, t)$ для любого t обращается в единицу (это значит, что уже при $t = 0$ граница достигнута), а именно:

$$W(a, t) = W(b, t) = 1. \tag{58.3}$$

---

*) *Brillouin L.*— Ann. d. chim. phis., 1912, Bd 27, S. 412. Критика его опытов и расчета дана М. Смолуховским — см. сборник: *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение: Пер. с нем.— М.: ОНТИ, 1936, с. 367.

**) В изложении следуем работам: *Понтрягин Л. С., Андронов А. А., Витт А. А.*— ЖЭТФ, 1933, т. 3, с. 172; *Колмогоров А. Н., Леонтович М. А.* Zur Berechnung der Brownschen Fläche.— Sow. Phys., 1933, Bd 4, S. 1.

Для всех значений x внутри интервала (a, b) при $t = 0$ вероятность $W(x, t)$, очевидно, равна нулю, т. е.

$$W(x, 0) = 0, \quad a < x < b. \tag{58.4}$$

Теперь мы должны ввести ряд допущений, касающихся плотности вероятности $v(x, t, \xi)$, выражающих то, что движение частицы происходит непрерывно. Эти допущения позволят нам свести решение задачи к решению дифференциального уравнения. Вероятность $v(x, \tau, \xi)$ не равна вероятности перехода $w(x, \tau, \xi)$ без условия недостижения точек a и b, рассматривавшейся нами в § 54, а очевидно, вообще говоря, $v \leqslant w$. Поэтому если условие (54.11) выполнено для вероятности $w(x, \tau, \xi)$, то и для вероятности $v(x, \tau, \xi)$ будет иметь место аналогичное условие:

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b v(x, \tau, \xi) \, |\xi - x|^3 \, d\xi = 0. \tag{58.5}$$

Если время τ стремится к нулю, то и вероятность достижения границ a или b стремится к нулю, поэтому v стремится к w и стремится всюду при $\xi \neq x$ к нулю. Мы предположим, что это стремление происходит достаточно быстро, так что

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b (\xi - x) \, v(x, \tau, \xi) \, d\xi = \lim \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi - x) \, w(x, \tau, \xi) \, d\xi = A(x), \tag{58.6}$$

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b (\xi - x)^2 \, v(x, \tau, \xi) \, d\xi = \lim \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi - x)^2 \, w(x, \tau, \xi) \, d\xi = 2B(x) \tag{58.7}$$

(где $A(x)$ и $B(x)$, очевидно, имеют тогда то же значение, что и выше, в § 54) и, кроме того,

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \left\{ \int_a^b v(x, \tau, \xi) \, d\xi - \int_{-\infty}^{+\infty} w(x, \tau, \xi) \, d\xi \right\} = 0 \tag{58.8}$$

или, принимая во внимание (58.1),

$$\lim_{\tau \to 0} \frac{W(x, \tau)}{\tau} = 0. \tag{58.9}$$

Чтобы получить дифференциальное уравнение для $W(x, t)$, разложим стоящее в (58.2) под интегралом выражение $W(\xi, t)$ в ряд Тейлора по степеням $\xi - x$. Тогда

$$W(x, t + \tau) = W(x, \tau) + \int_a^b \left\{ W(x, t) + (\xi - x) \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} + \right.$$

$$\left. + \frac{(\xi - x)^2}{2} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} + \frac{(\xi - x)^3}{6} \frac{\partial^3 W(x_1, t)}{\partial x_1^3} \right\} v(x, \tau, \xi) \, d\xi,$$

где x_1 — значение, лежащее между x и ξ. Интегрируя почленно, получим

$$W(x, t+\tau) = W(x, t) + W(x, t)\int_a^b v(x, \tau, \xi)\,d\xi +$$

$$+ \frac{\partial W(x, t)}{\partial x}\int_a^b (\xi - x)\,v(x, \tau, \xi)\,d\xi + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}\int_a^b (\xi - x)^2 v(x, \tau, \xi)\,d\xi +$$

$$+ \frac{1}{6}\int_a^b \frac{\partial^3 W(x_1, t)}{\partial x_1^3}(\xi - x)^3 v(x, \tau, \xi)\,d\xi.$$

Заменяя во втором члене справа $\int_a^b v(x, \tau, \xi)\,d\xi$ согласно (58.1) на $1 - W(x, \tau)$, вычитая из обеих частей $W(x, t)$ и разделив на τ, находим

$$\frac{W(x, t+\tau) - W(x, t)}{\tau} =$$

$$= \frac{W(x, \tau)}{\tau}[1 - W(x, t)] + \frac{\partial W(x, t)}{\partial x}\frac{1}{\tau}\int_a^b (\xi - x)\,v(x, \tau, \xi)\,d\xi +$$

$$+ \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}\frac{1}{2\tau}\int_a^b (\xi - x)^2 v(x, \tau, \xi)\,d\xi + \frac{1}{6\tau}\int_a^b \frac{\partial^3 W}{\partial x_1^3}(\xi - x)^3 v(x, \tau, \xi)\,d\xi.$$

Переходя к пределу при $\tau = 0$ и принимая во внимание, что при этом в правой части первый член обращается в нуль в силу (58.9), последний обращается в нуль в силу (58.5), коэффициенты же при $\partial W/\partial x$ и $\partial^2 W/\partial x^2$ стремятся к $A(x)$ и $B(x)$, а левая часть — к $\partial W/\partial t$, получим

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = A(x)\frac{\partial W(x, t)}{\partial x} + B(x)\frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}. \qquad (58.10)$$

Решение этого дифференциального уравнения, в правую часть которого входит оператор, сопряженный *) с входящим в правую часть уравнения Эйнштейна — Фоккера (54.13), при граничных (58.3) и начальных (58.4) условиях дает искомую вероятность $W(x, t)$.

Пользуясь этим уравнением, можно найти среднее значение времени достижения броуновской частицей, находившейся первоначально в точке x внутри интервала (a, b), границ интервала. Вероятность того, что первое достижение границ произойдет за промежуток времени между t и $t + dt$, равна, как легко видеть, $\frac{\partial W}{\partial t}\,dt$. Поэтому среднее значение времени достижения $\bar{t} = M(x)$ равно

$$\bar{t} = M(x) = \int_0^\infty t\frac{\partial W}{\partial t}\,dt. \qquad (58.11)$$

*) См., например: *Курант Р., Гильберт Д.* Методы математической физики: Пер. с нем.— 3-е изд.— М.: Гостехиздат, 1951, т. I.

Оно удовлетворяет дифференциальному уравнению, которое можно получить следующим путем: продифференцируем уравнение (58.10) по t, затем помножим его на t и проинтегрируем по t от 0 до ∞; получим

$$\int_0^\infty t\frac{\partial^2 W}{\partial t^2}\,dt = A(x)\frac{\partial}{\partial x}\int_0^\infty t\frac{\partial W}{\partial t}\,dt + B(x)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\int_0^\infty t\frac{\partial W}{\partial t}\,dt. \qquad (58.12)$$

Выполняя слева интегрирование по частям, имеем

$$\int_0^\infty t\frac{\partial^2 W}{\partial t^2}\,dt = \left[t\frac{\partial W}{\partial t}\right]_0^\infty - W(x,\infty) + W(x,0).$$

Член в квадратных скобках равен нулю, так как при $t\to\infty$ вероятность $W(x, t)$ стремится к единице (вероятности того, что частица когда-нибудь достигнет границ) при любом x, и поэтому $\partial W/\partial t$ стремится к нулю. К нулю же должна стремиться и величина $t\,\partial W/\partial t$, иначе интеграл в (58.11) не сходится, и понятие среднего времени достижения теряет смысл. Кроме того, в силу (58.4) $W(x, 0) = 0$ и, следовательно,

$$\int_0^\infty t\frac{\partial^2 W}{\partial t^2}\,dt = -1.$$

Подставляя это значение в (58.12), получаем дифференциальное уравнение для $M(x)$:

$$B(x)\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + A(x)\frac{\partial M}{\partial x} = -1. \qquad (58.13)$$

Для границ интервала время достижения равно нулю, так что

$$M(a) = M(b) = 0. \qquad (58.14)$$

По смыслу задачи решение должно быть, очевидно, положительным.

В качестве примера рассмотрим простейший случай броуновского движения в одном измерении. В этом случае (§ 55) $A(x) = 0$, $B(x) = \text{const} = D$. Уравнение (58.10) здесь имеет тот же вид, что и (54.13). Для среднего времени достижения границ $x = 0$ или $x = a$ получим

$$\frac{d^2M}{dx^2} = -\frac{1}{D}, \qquad M(0) = M(a) = 0.$$

Решение его

$$M(x) = \frac{x(a-x)}{2D} \qquad (0 \leqslant x \leqslant a)$$

имеет максимум при $x = a/2$, равный $M(a/2) = a^2/8D$.

Рассмотренную задачу можно обобщить и на случай многих измерений. Кроме того, можно поставить вопрос о нахождении вероятности $W(x_1, x_2, \ldots, x_n; t)$ того, что точка, изображающая состояние системы и находившаяся при $t = 0$ в положении $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ внутри области $\mathcal{G}$ пространства n измерений, за время t хотя бы раз коснется границы R этой области, причем первое достижение границы произойдет на определенной части L этой границы. Путем рассуждений, совершенно аналогичных приведенным выше, можно показать*), что эта вероятность удовлетворяет

*) См. работы, цитированные в начале § 58.

дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum A_k \frac{\partial W}{\partial x_k} + \sum B_{kl} \frac{\partial^2 W}{\partial x_k \partial x_l}, \tag{58.15}$$

где A_k и B_{kl} имеют те же значения, что и в (56.3). Краевые условия, как легко видеть, следующие: на части L границы области

$$W(x_1, x_2, \ldots, x_n; t) = 1 \tag{58.16}$$

(выделенная часть L границы достигнута уже при $t = 0$) и на остальной части границы $R - L$

$$W(x_1, x_2, \ldots, x_n; t) = 0. \tag{58.17}$$

Начальные условия для всех точек внутри $\mathcal{G}$:

$$W(x_1, x_2, \ldots, x_n; 0) = 0. \tag{58.18}$$

§ 59. Применение к теории коагуляции коллоидов

Изложенные методы могут быть применены к теории коагуляции коллоидов, данной Смолуховским*). При этом предполагается, что если две коллоидные частицы соударяются, то они соединяются в одну большую частицу, и, таким образом, размер частиц коллоидного раствора постепенно все увеличивается и увеличивается, и если частицы станут очень большими, то под влиянием силы тяжести они будут опускаться вниз и выпадать из раствора. Чтобы это явление имело место, нужно, чтобы коллоидные частицы были не заряжены, так как в противном случае наличие отталкивающих сил замедляет или совсем прекращает процесс коагуляции.

Задача сводится, таким образом, к вычислению числа соударений частиц между собой. Заметим, что этот же вопрос представляет интерес также для химических реакций в жидких средах (в этом случае роль броуновской частицы играет молекула растворенного вещества), а также в теории ударов второго рода в жидкостях, когда внутренняя энергия молекулы переходит при ударе в энергию поступательного движения.

Рассмотрим**) две частицы сферической формы. Координаты первой обозначим через x_1, y_1, z_1, второй — через x_2, y_2, z_2; радиус каждой из них — через a. Обозначим через $W(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ вероятность того, что за время t эти две частицы соударяются хотя бы один раз, если при $t = 0$ они находились в точках (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2). Эта вероятность равна, очевидно, вероятности того, что за время t центр второй частицы хотя бы раз коснется поверхности сферы Σ радиуса $2a$, описанной вокруг центра первой частицы. Уравнение этой сферы

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 = 4a^2.$$

Состояние нашей системы двух частиц можно, очевидно, определить заданием точки в шестимерном пространстве с координатами $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$. Вероятность соударения W равна вероятности того, что изображающая точка коснется поверхности сферы Σ. Изображающая точка

---

*) *Smoluchowski M. V.*,— Phys. Z., 1916, т. 15, с. 593; Z. f. Phys. Chem., 1917, Bd 92, S. 129.

**) Приведенный здесь вывод по форме отличается от данного Смолуховским, который пользуется уравнением Эйнштейна — Фоккера для плотности вероятности $v(x_0, t, x)$ (§ 54), а не уравнением, с ним сопряженным, для вероятности $W(x_0, t)$. Заметим, что можно доказать эквивалентность обоих методов.

может находиться в области $\mathcal{G}$ этого пространства, в которой

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \geqslant 4a^2.$$

Границей области $\mathcal{G}$ является, во-первых, поверхность Σ. Это — та часть границы, достижение которой нас интересует. Достижение ее означает соударение, поэтому на Σ вероятность $W = 1$ для любого t (соударение произошло уже в момент $t = 0$). Во-вторых, бесконечно удаленная поверхность — это остальная часть границы, на ней $W = 0$ также для любого времени t.

На основании вышесказанного вероятность W удовлетворяет уравнению, сопряженному с уравнением Эйнштейна — Фоккера. В нашем случае, ввиду отсутствия систематических смещений, все $A_k = 0$, а в силу симметрии $B_{kj} = 0$ и $B_{kk} = D$ (где D — коэффициент диффузии), и уравнение имеет вид

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 W}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z_2^2}\right). \tag{59.1}$$

Вероятность W зависит, очевидно, только от относительного расстояния частиц, т. е. только от

$$r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}.$$

Введем вместо x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 переменную r. Уравнение (59.1) для вероятности $W(r, t)$ обратится тогда в

$$\frac{\partial (Wr)}{\partial t} = 2D\frac{\partial^2 (Wr)}{\partial r^2} \tag{59.2}$$

при граничных условиях

$$W(2a, t) = 1, \tag{59.3}$$

$$W(\infty, t) = 0 \tag{59.4}$$

и начальном условии

$$W(r, 0) = 0 \quad \text{при} \quad r > 2a. \tag{59.5}$$

Решение уравнения (59.2) при этих условиях, как легко убедиться проверкой, имеет вид

$$W(r, t) = \frac{2a}{r} - \frac{4a}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{(r-2a)/2\sqrt{2Dt}} e^{-\xi^2} d\xi. \tag{59.6}$$

При $t \to \infty$ оно стремится к стационарному решению, удовлетворяющему уравнению (59.2) при

$$\partial W/\partial t = 0$$

и равному

$$\lim_{t\to\infty} W = \frac{2a}{r}. \tag{59.7}$$

Знание этой вероятности позволяет следующим образом вычислить среднее число соударений $\overline{\nu(t)}$ какой-нибудь определенной частицы с окружающими ее за время t. Пусть в момент $t = 0$ среднее число частиц в единице объема равно N_1; тогда среднее число соударений частицы, избранной

нами, с прочими за время t равно *)

$$\overline{\nu(t)} = N_1 \int W(r, t)\, dV, \tag{59.8}$$

причем интегрировать нужно по всему пространству, исключая сферу Σ радиуса $2a$, описанную вокруг центра первой частицы.

Дифференцируя (59.8) по t и принимая во внимание (59.2), получим

$$\frac{d\bar{\nu}}{dt} = N_1 \int \frac{\partial W(r, t)}{\partial t}\, dV = 8\pi N_1 D \int_{2a}^{\infty} \frac{\partial^2 (Wr)}{\partial r^2}\, r\, dr.$$

Учитывая, что $\dfrac{\partial^2 (Wr)}{\partial r^2} = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \dfrac{\partial W}{\partial r}\right)$, имеем

$$\frac{d\bar{\nu}}{dt} = 8\pi N_1 D \left[r^2 \frac{\partial W}{\partial r}\right]_{2a}^{\infty}. \tag{59.9}$$

Из (59.6) находим

$$r^2 \frac{\partial W}{\partial r} = -2a + \frac{4a}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(r-2a)/2\sqrt{2Dt}} e^{-\xi^2} d\xi - \frac{2ar}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left\{-\frac{(r-2a)^2}{8Dt}\right\}.$$

Отсюда легко убедиться, что при $r \to \infty$ величина $r^2 \partial W/\partial r$ стремится к нулю. При $r = 2a$ этот же член равен

$$r^2 \frac{\partial W}{\partial r} = -2a\left(1 + \frac{4a}{\sqrt{2\pi Dt}}\right).$$

---

*) Число первых соударений частицы 1 с прочими частицами (так что при этом повторные соударения ее с какой-нибудь другой не входят в расчет) можно написать в виде

$$\sum_s \delta_s,$$

причем $\delta_s = 1$, если s-я частица хоть раз испытала соударение с нашей избранной частицей, и $\delta_s = 0$ в противном случае; суммирование распространяется на все (кроме избранной) частицы. Среднее значение $\overline{\nu(t)}$ при заданном начальном положении частиц равно $\sum_s \overline{\delta_s}$, но

$$\overline{\delta_s} = 1 \cdot W(r_s, t) + 0 \cdot [1 - W(r_s, t)] = W(r_s, t),$$

так что это среднее равно $\sum_s W(r_s, t)$. Последнее выражение можно записать в виде $\int dn\, W(r_s, t)$, причем dn равно числу частиц в объеме dV на расстоянии r от центра первой частицы. Очевидно, dn равно либо нулю, либо единице. Считая, что при $t = 0$ центр любой частицы может с одинаковой вероятностью иметь любое положение в пространстве вне сферы радиуса $2a$, и взяв среднее по всем начальным положениям частиц, принимая во внимание при этом, что $\overline{dn} = N_1 dV$, получим

$$\overline{\nu(t)} = \int \overline{dn} W(r, t) = N_1 \int W(r, t)\, dV,$$

Подставляя в (59.9), получим

$$\frac{d\bar{\nu}}{dt} = 16\pi N_1 Da\left(1 + \frac{4a}{\sqrt{2\pi Dt}}\right)$$

и, интегрируя, найдем

$$\overline{\nu(t)} = 16\,\pi N_1 Da\left(t + \frac{8a\sqrt{t}}{\sqrt{2\pi D}}\right). \tag{59.10}$$

При достаточно большом t ($Dt \gg a^2$) вторым членом в скобках можно пренебречь по сравнению с первым; тогда мы получим

$$\overline{\nu(t)} = 16\pi N_1 Dat. \tag{59.11}$$

Это выражение получится сразу, если в (59.9) подставить предельное выражение для W (59.7).

§ 60. О средних по времени для случайных процессов, рассматриваемых как цепи Маркова

Как вытекает из самого смысла физического понятия вероятности, вероятности состояния и вероятности переходов дают нам относительную частоту, с которой встречается данное состояние или данный переход при рассмотрении определенных совокупностей одинаковых систем и переходов в этих совокупностях. Средние значения (математические ожидания) представляют собой средние, взятые для этих совокупностей (например, для очень большого числа одинаковых броуновских частиц). Мы покажем, однако, что для процесса, однородного во времени (§ 54), при условии существования предельной стационарной вероятности эта стационарная вероятность какого-либо состояния связана с временем пребывания одной определенной системы в данном состоянии.

Соответственно этому *средние, взятые с помощью стационарной вероятности* от любой функции состояния, можно отождествить (в сформулированном ниже смысле) со *средними по времени* от этой функции за очень длинный промежуток времени. Поэтому эти средние стационарные значения и имеют смысл значений рассматриваемой величины в состоянии термодинамического равновесия, а сама стационарная вероятность состояния имеет смысл вероятности состояния термодинамической статистики.

Заметим, что уже выше, в § 55, мы приписывали стационарной вероятности именно этот смысл. Здесь мы дадим обоснование этого.

Мы докажем сейчас две теоремы *), устанавливающие эту связь.

---

*) Для случая дискретных состояний они доказаны Мизесом (см.: *Mieses R.* Wahrscheinlichkeitsrechnung, § 16.6), который назвал совокупность этих теорем «псевдоэргодической теоремой».

Для простоты будем предполагать, что состояние системы определяется одним параметром x. Этот параметр можно рассматривать как случайную величину x_t, зависящую от времени t. Пусть $f(x_t)$ — некоторая функция состояния системы. Рассмотрим среднее по времени от нее

$$\widetilde{f} = \frac{1}{T}\int_0^T f(x_t)\,dt.$$

Это среднее — случайная величина, зависящая от промежутка времени T и начального значения x_0. Мы обозначим его через

$$\widetilde{f} = Q(T).$$

Докажем теперь две теоремы

1. Среднее (математическое ожидание) от среднего по времени $\overline{Q(T)} \equiv \overline{\widetilde{f}}$ стремится при $T \to \infty$ к среднему (математическому ожиданию) от $f(x)$, взятому с помощью стационарной вероятности.

2. Вероятность любого заданного отклонения величины $Q(T)$ от этого своего среднего значения при $T \to \infty$ стремится к нулю.

Докажем сначала первую теорему. Интересующее нас среднее равно

$$\overline{Q(T)} = \overline{\widetilde{f}} = \frac{1}{T}\int_0^T \overline{f(x_t)}\,dt = \frac{1}{T}\int_0^T \overline{f(x_t)}dt.$$

Перейдем к пределу $T \to \infty$ и примем при этом во внимание, что в силу существования стационарной вероятности

$$\lim_{t\to\infty} \overline{f(x_t)} = \lim \int f(x)\, w(x_0, t, x)\,dx =$$

$$= \int f(x) \lim w(x_0, t, x)\,dx = \int f(x)\, w(x)\,dx = \bar{f}$$

(здесь $\bar{f}$ обозначает среднее стационарное). Поэтому на всем промежутке T, за исключением некоторой его части, величина которой не зависит от T, $\overline{f(x_t)}$ как угодно мало отличается от $\bar{f}$ и

$$\lim_{T\to\infty} \overline{Q(T)} = \lim \frac{1}{T}\int_0^T \overline{f(x_t)}\,dt = \bar{f}, \qquad (60.1)$$

что и требовалось доказать.

Чтобы доказать вторую теорему, рассмотрим средний квадрат отклонения величины $Q(T)$ (дисперсию), равный

$$\overline{[Q - \bar{Q}]^2} = \overline{Q^2} - \overline{Q}^2,$$

и покажем, что он стремится к нулю при неограниченном возрастании T.

Пользуясь определением величины $Q(T)$, находим

$$\overline{[Q(T)]^2} = \frac{1}{T^2}\int_0^T\int_0^T \overline{f(x_t)\,f(x_{t'})}\,dt\,dt' = \frac{1}{T^2}\int_0^T\int_0^T \overline{f(x_t)\,f(x_{t'})}\,dt\,dt'. \quad (60.2)$$

Примем во внимание, что (при $t' > t$) вероятность последовательности значений x_0 (при $t=0$), x (при t) и x' (при t') равна $w(x_0, t, x)w(x, t'-t, x')dx\,dx'$. Тогда

$$\overline{f(x_t)\,f(x_{t'})} = \int\int f(x)\,f(x')\,w(x_0, t, x)\,w(x, t'-t, x')\,dx\,dx' =$$
$$= \int f(x)\,w(x_0, t, x)\,dx \int f(x')\,w(x, t'-t, x')\,dx'.$$

В выражении (60.2) область интегрирования по t и t' — квадрат (0, 0) (0, T) (T, 0) (T, T).

При переходе к пределу $T\to\infty$ учтем, что всюду внутри этого квадрата, за исключением полосы (вертикально заштрихованной на рис. 24) вокруг диагонали $t=t'$, ширина которой D не зависит от T, $\int f(x')w(x, t'-t, x')dx'$ как угодно мало отличается от своего предела при $t'-t\to\infty$, равного

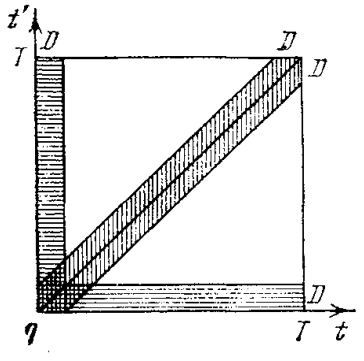


Рис. 24.

$$\lim_{t'-t\to\infty}\int f(x')\,w(x, t'-t, x')\,dx' =$$
$$= \int f(x')\,w(x')\,dx' = \bar{f}$$

(при $t'<t$ нужно t и t' поменять местами). Поэтому всюду, за исключением этой полосы, $\overline{f(x_t)f(x_{t'})}$ можно заменить на $\bar{f}\int f(x)w(x_0, t, x)dx$. Точно так же всюду, кроме горизонтально заштрихованных полос, можно $\int f(x)\,w(x_0, t, x)\,dx$ [а для нижнего треугольника $\int f(x')\,w(x_0, t', x')\,dx'$] заменить на $\bar{f}$. Так как исключаемая при этом площадь — порядка DT (а вся площадь равна T^2) и величина $\overline{f(x_t)f(x_{t'})}$ всюду ограничена, то, в пределе, в (60.2) $\overline{f(x_t)f(x_{t'})}$ можно заменить на $\bar{f}^2$. Поэтому

$$\lim_{T\to\infty}\overline{[Q(T)]^2} = \lim\frac{1}{T^2}\int_0^T\int_0^T \overline{f(x_t)\,f(x_{t'})}\,dt\,dt' = \lim\frac{1}{T^2}\int_0^T\int_0^T \bar{f}^2\,dt\,dt' = \bar{f}^2,$$

и тогда

$$\lim_{T\to\infty}\overline{[Q-\bar{Q}]^2} = \lim\left(\overline{Q^2} - \bar{Q}^2\right) = \overline{f^2} - \bar{f}^2 = 0.$$

Из стремления к нулю среднего квадрата отклонения Q сейчас же вытекает стремление к нулю и вероятности любого от-

клонения Q. Для этого достаточно воспользоваться «леммой Чебышева», которая утверждает следующее: вероятность $p(Q)$ того, что $|Q-\bar{Q}|$ больше a, удовлетворяет неравенству

$$p(Q) < \frac{\overline{(Q-\bar{Q})^2}}{a^2}$$

и, значит, стремится к нулю с $\overline{(Q-\bar{Q})^2}$, что мы и хотели доказать.

* * *

В этой главе мы рассмотрели некоторые приложения статистической теории процессов (броуновское движение) и некоторые относящиеся к ней общие положения.

Мы видели, что, вводя вероятности переходов, рассматривая процессы в такой физической системе, как «цепь Маркова», можно дать удовлетворительную картину явлений, подобных броуновскому движению.

Мы показали также, что стационарная вероятность связана с «временем пребывания» системы в данном состоянии. Таким образом, мы имели здесь теорию, которая охватывает как процессы, так и состояния термодинамического равновесия.

При этом в теории, с одной стороны, получаются флуктуации, с другой же стороны, находит место и необратимый характер феноменологических уравнений процессов. Эти последние рассматриваются как уравнения, имеющие место для средних значений при заданных начальных значениях. Примером этого служит рассмотренный нами случай броуновского движения частицы, на которую действуют квазиупругие силы. Мы видели, что среднее значение смещения удовлетворяло уравнению, дающему монотонное, «необратимое» приближение к положению равновесия.

ПРИМЕЧАНИЯ РЕДАКТОРА

1. Утверждение, что между любыми двумя состояниями системы 1 и 2 возможен адиабатический переход хотя бы в одном направлении, можно заменить более слабым, а именно: *Для любых произвольных состояний системы 1 и 2 существует такое состояние 3, что возможны адиабатические переходы хотя бы в одном направлении между этим состоянием и состояниями 1 и 2.* В самом деле, тогда существуют четыре возможности, представленные на рис. 1, где стрелками указаны соответствующие адиабатические переходы. Первые две возможности не дают ничего нового, так как

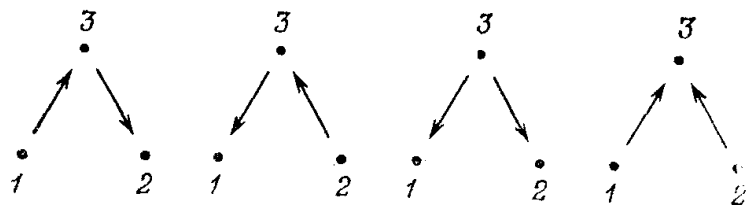


Рис. 1.

1—3—2 и 2—3—1 можно рассматривать как адиабатические переходы из 1 в 2 и из 2 в 1. В третьем и четвертом случаях можно определить разности энергий $E_1 - E_3$ и $E_2 - E_3$ способом, описанным автором, а следовательно, и разность $E_1 - E_2 = (E_1 - E_3) - (E_2 - E_3)$.

Можно воспользоваться также еще более слабым утверждением: *Для любых произвольных состояний системы 1 и 2 существуют такие промежуточные состояния 3, 4, 5, ..., что между любыми двумя соседними состояниями ряда 1, 3, 4, 5, ..., 2 возможен адиабатический переход хотя бы в одном направлении.* (При этом, конечно, надо постулировать, что величина определяемой разности энергий не зависит от выбора промежуточных состояний.)

Определение энергии системы путем заключения ее в адиабатическую оболочку наталкивается на трудность, указанную в личной беседе самим автором. Существуют состояния системы (например, при очень высоких температурах), когда заключение системы в адиабатическую оболочку невозможно. Сам же автор указал, что в таких случаях энергию надо определить. путем перехода к атомистическим представлениям, как сумму кинетической и потенциальной энергий атомов, а также соответствующих силовых полей.

2. Для того чтобы понятия энергии и импульса были *релятивистски инвариантны*, их в теории относительности надо объединить в единый че-

тырехмерный вектор импульса — энергии. Пространственные компоненты этого четырехмерного вектора составляют обычный трехмерный вектор импульса, а временная представляет энергию. Поскольку пространственные компоненты этого четырехмерного вектора (т. е. обычного трехмерного вектора импульса) представляют величины существенно однозначные, должна быть однозначной и четвертая — временная — компонента, т. е. энергия. Именно в указанном смысле, т. е. в смысле временной компоненты четырехмерного вектора импульса — энергии, понимается энергия в формуле Эйнштейна $\mathscr{E} = mc^2$.

3. Приведенные рассуждения имели целью выяснить понятие количества тепла, не выводя уравнения (1.22). Они показали, что энергия может передаваться системе не только путем совершения над ней работы, при котором меняются внешние параметры a_i, но и другим путем. Энергия, переданная системой таким другим путем, т. е. без совершения работы над ней, есть количество тепла, полученное системой. Равенство (1.22) выражает *физический закон* (а не определение понятия количества тепла). Оно означает, что энергия системы меняется за счет работы, произведенной над системой, и за счет переданного ей тепла. При этом, конечно, не накладывается ограничения, что система вместе с окружающими ее телами заключена в адиабатическую оболочку.

4. Дополним характеристику термодинамического равновесия двумя положениями: 1) при термодинамическом равновесии прекращаются всякие макроскопические изменения в системе, т. е. каждый параметр, характеризующий макроскопические свойства системы, не меняется во времени; 2) система, перешедшая в состояние термодинамического равновесия, будет пребывать в этом состоянии сколь угодно долго, если только внешние условия, в которых она находится, остаются неизменными. То обстоятельство, что система, находящаяся при неизменных внешних условиях, рано или поздно перейдет в состояние термодинамического равновесия — это *постулат*, который иногда называют *общим началом термодинамики*. Процесс перехода системы в состояние термодинамического равновесия называется *релаксацией*, а время, в течение которого он практически заканчивается,— *временем релаксации*.

Релаксация может происходить настолько медленно, что состояние системы в каждый момент времени воспринимается как «равновесное». Но это может и не быть термодинамическое равновесие в точном смысле этого слова. В системе может продолжаться процесс приближения к состоянию термодинамического равновесия, и последнее наступит лишь тогда, когда этот процесс закончится. Например, ферромагнетик при наложении постоянного магнитного поля намагничивается. Но если есть гистерезис, то его намагниченность не определяется однозначно значением магнитного поля, а зависит также от того, как она достигнута, т. е. от истории процесса намагничивания. Намагниченный ферромагнетик не находится в состоянии термодинамического равновесия — его состояние является *метастабильным*.

В случае очень больших времен релаксации, когда дождаться наступления термодинамического равновесия фактически невозможно, можно подвергнуть систему постепенно затухающим нерегулярным возмущениям

и воспользоваться свойством устойчивости равновесного состояния по отношению к таким возмущениям. Это позволяет судить о том, является ли рассматриваемое состояние термодинамически равновесным или метастабильным. Приведем примеры.

Кирпич, положенный на наклонную плоскость, подвергается действию силы тяжести и удерживается на ней силами сухого трения. Его состояние не является термодинамически равновесным. Следующий яркий пример, заимствованный из книги Джона Тиндаля *), хорошо иллюстрирует это утверждение: «Очень любопытное явление расширения было замечено и объяснено несколько лет тому назад Каноном Мозели. Хоры Бристольского собора были покрыты свинцовыми листами. Длина крыши 60 футов, а ширина 19 футов 4 дюйма **). Свинец был положен в 1851 г., а два года спустя он всей массой подвинулся вниз на 18 дюймов. Понижение свинца происходило постоянно с тех самых пор, как им были покрыты хоры. Попытка остановить его движение вколачиванием гвоздей в стропила не удалась, потому что сила, с которой опускался свинец, вырывала гвозди. Крыша была некрутая, и свинец мог оставаться на ней, не скользя вниз вследствие силы тяжести. Какая же была причина его понижения?— Вот какая: свинец был подвержен перемене температур дня и ночи. Теплота, сообщаемая ему днем, заставляла его расширяться. Если бы он лежал на горизонтальной плоскости, то он расширялся бы во все стороны одинаково: но, лежа на наклонной поверхности, он расширялся книзу свободнее, нежели вверх. Напротив, ночью, когда свинец сжимается, его верхняя часть легче подвигается вниз, чем поднимается вверх. Движение свинца, следовательно, совершенно походило на движение земляного червяка. Днем он подвигал вперед свою нижнюю часть, а ночью верхнюю, и таким образом в два года он подвинулся на расстояние в 18 дюймов. Каждое временное изменение температуры дня и ночи способствовало такому движению, и Канон Мозели нашел впоследствии, что сильнейшее опускание свинца происходит при быстрых изменениях температуры».

Кирпич положен на горизонтальную плоскость и зажат между двумя сжатыми горизонтальными спиральными пружинами, другие концы которых закреплены на вертикальных стойках. Если его сдвинуть и предоставить самому себе, то из-за сухого трения он, вообще говоря, не вернется в исходное положение, а остановится в любом месте «области застоя». Но в этом случае он не находится в термодинамическом равновесии. В этом можно убедиться, если плоскость, на которой лежит кирпич, привести в постепенно затухающие нерегулярные колебания. Тогда он начнет перемещаться по плоскости и в конце концов остановится в положении, которое соответствует термодинамическому равновесию.

Намагниченный ферромагнетик («постоянный магнит») теряет свою намагниченность, если его встряхивать или подвергать действию нерегулярно меняющихся и постепенно ослабевающих переменных токов. Тогда

*) *Тиндаль Дж.* Теплота, рассматриваемая как род движения.— М.: Типо-литография Т-ва И. Н. Кушнеров и К°, 1888.

**) Английский фут равен 30,48 см; 1 фут = 12 дюймов.

наступает равновесие, в котором намагниченность равна нулю. Аналогично ведет себя ферромагнетик в постоянном внешнем магнитном поле.

5. Обратимость и необратимость в термодинамике понимаются в *широком* и *узком смысле*. В широком смысле процесс называется обратимым, если систему можно вернуть в начальное состояние *любым путем* и притом так, чтобы во всех окружающих телах не произошло никаких изменений. Если же это сделать нельзя, то процесс называется необратимым в широком смысле. Например, когда говорят, что самопроизвольный переход тепла от тела более нагретого к телу менее нагретому необратим, то здесь необратимость понимается в широком смысле. Взаимная диффузия двух различных газов может служить другим примером необратимого процесса в широком смысле. Необратимые процессы в широком смысле применяются в термодинамике в общих принципиальных рассуждениях.

Процесс называется обратимым в узком смысле, если обратный процесс, возвращающий систему в начальное состояние, заканчивается не только без изменения во всех окружающих телах, но и происходит так, что при этом система проходит в обратном порядке через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе.

Автор понимает обратимость только в узком смысле, отождествляя понятие обратимости и квазистатичности процесса. Такая точка зрения оправдывается тем, что при выводе различных термодинамических равенств применяются только квазистатические процессы, так как в них система всегда находится в равновесном состоянии, а потому к ней в любой момент времени можно применять уравнение состояния и аналогичные ему соотношения.

6. Бесконечную медленность квазистатических процессов надо понимать в том смысле, что всякое макроскопическое изменение в системе при таких процессах совершается за времена, очень большие по сравнению со временем релаксации τ. Если же промежутки времени Δt этому условию не удовлетворяют, т. е. $\Delta t \ll \tau$, то в течение таких промежутков в системе с макроскопической точки зрения никаких изменений не происходит или, точнее, эти изменения пренебрежимо малы и исчезают в пределе $\Delta t/\tau \to 0$. Это всегда следует иметь в виду. В противном случае (не давая точных определений понятий равновесия и квазистатического процесса, а заменяя их расплывчатыми интуитивными представлениями) можно прийти к ошибочным заключениям. Рассмотрим пример такого рода.

В § 8 М. А. Леонтович доказывает, что всякий квазистатический процесс обратим в узком смысле. Такое же утверждение встречается практически во всех руководствах по термодинамике. На чем оно основано? Квазистатический процесс есть последовательность равновесных состояний, а потому в каждый момент времени состояние системы определяется только температурой и внешними параметрами, но не их производными по времени. Значит, мгновенное состояние системы не зависит от того, в каком направлении протекает квазистатический процесс. Если бесконечно мало нарушить состояние равновесия, то однозначно определится, в каком направлении будет развиваться процесс. Но если он квазистатический, то система все равно будет проходить через состояния равнове-

сия. Отсюда и следует обратимость квазистатических процессов. Между тем вслед за Каратеодори (см. его работу, цитированную на с. 48) изредка встречается утверждение о неверности этого положения. Рассмотрим этот вопрос с принципиальной стороны, отвлекаясь от несущественных деталей.

В возражении имеются в виду процессы, в которых зависимость между внутренними и внешними параметрами — дифференциальная, а не конечная. Интегрируя ее вдоль пути перехода системы из начального состояния в окончательное, приходим к равновесному состоянию, в котором рассматриваемая зависимость становится уже конечной. Но это окончательное состояние не определяется однозначно, а зависит от пути перехода. Рассмотрим в качестве примера скольжение твердого тела по плоскости при наличии сил сухого трения. Силы трения всегда направлены против скорости движения v и не обращаются в нуль в пределе, когда она стремится к нулю. При изменении направления движения сила трения скачкообразно меняется на конечную величину, а ее знак становится противоположным. При сколь угодно медленном движении рассматриваемый процесс квазистатичен. Но он необратим, сколь бы медленно ни происходило движение. Поэтому-то не все квазистатические процессы обратимы.

На первый взгляд это рассуждение кажется безупречным. Однако оно основано на абсолютизации идеализированных моделей, применяемых в физике. Всякая же идеализированная модель никогда не передает всех свойств реальной физической системы. Это и не принято во внимание в рассматриваемом примере. В ней не учтены как раз те свойства реальных систем, которые существенны в рассматриваемом вопросе. Детальный физический анализ возможен только в рамках молекулярно-кинетических представлений о природе сухого трения. По-видимому, он никем не производился. Но уже на основании эмпирических данных можно указать на необоснованные пункты в приведенном рассуждении. В нем без оснований принимается, что скорость скользящего тела при сухом трении может быть сколь угодно малой и ее можно стремить к нулю. Опыт показывает, однако, что это не так. Скольжение при наличии сил сухого трения всегда происходит с конечной скоростью. Последняя не может быть сделана сколь угодно малой, так что приведенный процесс с сухим трением не является квазистатическим. Поэтому он не дает оснований для утверждения о существовании необратимых квазистатических процессов.

Необратимое намагничивание ферромагнетика при наличии гистерезиса — процесс не квазистатический, сколь бы медленно он ни происходил и каково бы ни было конечное состояние тела.

В самом деле, намагничивание заключается в росте и переориентации доменов, а такой процесс совершается скачками, т. е. не квазистатически. С особой отчетливостью эта скачкообразность проявляется в эффекте Баркгаузена.

Необратимый процесс пластической деформации кристаллических и микрокристаллических тел также не квазистатичен, как бы медленно он ни происходил, так как при этом меняется микрокристаллическая структура тела. Если же тело аморфное, то оно ведет себя как очень вязкая

жидкость. Поэтому для проведения квазистатического процесса тело следует заключить в твердую оболочку. Но тогда его поведение в принципе не будет отличаться от поведения газа в цилиндре с поршнем.

7. Более ясная интерпретация члена $-Vdp$ следующая. Как показано в § 10, энтальпия системы интерпретируется как энергия «расширенной системы». Внешним параметром в расширенной системе является вес поршня с грузом, приходящийся на единицу поверхности поршня (внешнее давление). Это внешнее давление можно изменять, увеличивая или уменьшая груз. Вообразим, что вне цилиндра рядом с поршнем на той же высоте находится неподвижная горизонтальная площадка, на которой лежит груз P. Груз P на этой площадке обладает потенциальной энергией Ph. Переместим часть груза ΔP с площадки на поршень. От этого энергия расширенной системы увеличится на $h\Delta P$. Кроме того, сообщим расширенной системе тепло dQ. Тогда по первому началу термодинамики $dH = dQ + h\Delta P$. Передвинутый груз ΔP оказывает дополнительное давление на поршень $dp = \Delta P/S$. Следовательно,

$$dH = dQ + hSdp = dQ + Vdp,$$

откуда вытекает уравнение (1.57). При таком рассмотрении «расширенная система» является уже не закрытой, а *открытой системой*, в том смысле, что количество вещества в ней (масса груза) может изменяться.

8. В настоящее время градуировка обеих шкал производится по *одной* температурной точке. Именно, *тройной точке воды* (§ 38) приписывается в обеих шкалах одна и та же температура 273,16 К. Этим условием однозначно устанавливается температурная шкала и величина самой единицы температуры. Конечно, однозначно определятся и температуры основных температурных точек. Так, температура плавления льда при нормальном давлении окажется равной приблизительно 273,15 К, а интервал между точкой плавления льда и кипения воды при том же давлении будет разделен приблизительно на 100 равных частей.

9. Конденсатор не есть изолированная система. Он является частью большой системы, состоящей из воздуха и окружающих его тел. Считая температуру T большой системы постоянной, можно сказать, что конденсатор есть «система в термостате». Мгновенное значение полной энергии E такой системы является функцией всех ее обобщенных координат и импульсов. В качестве одной из обобщенных координат конденсатора можно взять мгновенное значение его заряда e. Поэтому E можно представить в виде

$$E = \frac{e^2}{2C} + E',$$

где E' — функция остальных обобщенных координат и импульсов конденсатора. Существенно, что E' не зависит от e. Величина E меняется во времени благодаря обмену энергией конденсатора с окружающим термостатом. Согласно статистической термодинамике (см. § 15 части II)

$$\overline{e\frac{\partial E}{\partial e}} = \frac{1}{C}\overline{e^2} = kT,$$

откуда

$$\overline{e^2} = CkT.$$

Среднее значение заряда равно нулю: $\bar{e} = 0$, так как заряд с одинаковой вероятностью может быть и положительным, и отрицательным. Поэтому $\overline{\Delta e^2} = \overline{e^2} = CkT$.

В приведенном рассуждении заряд e рассматривался как величина, меняющаяся непрерывно. Поэтому заряд e должен быть значительно больше элементарного заряда $e_0 = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ, т. е. емкость C должна удовлетворять условию

$$C \gg \frac{e_0^2}{kT}.$$

При $T = 300$ К это условие дает

$$C \gg \frac{4{,}8^2 \cdot 10^{-20}}{1{,}38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}.$$

10. Доказательство этого утверждения существенно использует предположение, что заряд e — сосредоточенный и не может расплываться по объему или поверхности капли. Если заряд находится вне капли, то он притягивается к ее центру. То же будет, когда он попадает внутрь капли. В самом деле, проведем в этом случае хорду AB, чтобы заряд e оказался в ее середине (рис. 2). Части капли ACB и ADB, притягивая заряд e, будут тянуть его в противоположные стороны. Но притяжение большей части ADB будет сильнее, чем меньшей части ACB. Поэтому результирующая сила будет направлена в сторону ADB, и притом ввиду симметрии — к центру капли. Сила обратится в нуль, когда заряд e окажется в центре капли. Это и будет положением равновесия заряда.

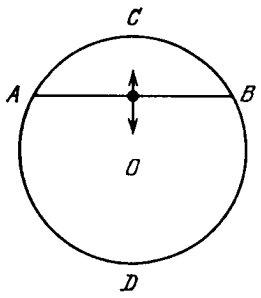


Рис. 2.

Если бы электричество не имело атомистического строения, а представляло собой непрерывную жидкость, свободно перемещающуюся в капле, то в равновесии заряд равномерно распределился бы по поверхности капли. В этом случае окончательная формула (3.108) получилась бы в том виде, в каком она была получена самим Томсоном, когда атомистическая природа электричества еще не была установлена.

11. Как нетрудно проверить, уравнение (3.114) можно записать в виде

$$(x-1)^2(x^2+2x+3) = 3 - 4b. \qquad (1)$$

Квадратный трехчлен $x^2 + 2x + 3$ имеет мнимые корни, а потому он положителен при любых вещественных значениях x. Поэтому при вещественных x левая часть уравнения (1) существенно положительна или обращается в нуль при $x = 1$, причем корень $x = 1$ является двукратным. Чтобы уравнение (3.114) имело вещественные корни, необходимо $3 - 4b \geqslant 0$, т. е.

$b \leqslant 3/4$. Разумеется, эти корни являются непрерывными функциями параметра b. Дифференцируя уравнение (3.114) по b, получаем

$$\frac{dx}{db} = \frac{1}{1 - x^3}, \tag{2}$$

где x означает любой корень этого уравнения. Отсюда следует, что если $x < 1$, то с возрастанием b корень x также растет. Наоборот, если $x > 1$, то он убывает.

При $b = 0$ уравнение (3.114) переходит в $x^4 - 4x = 0$ и имеет два вещественных корня: $x_1 = 0$ и $x_2 = \sqrt[3]{4}$. С возрастанием b первый корень возрастает, а второй убывает, причем при $b = 3/4$ оба корня сливаются в один кратный корень $x_1 = x_2 = 1$. Итак, когда параметр b меняется в интервале $0 < b < 3/4$, уравнение (3.114) имеет два положительных корня, из которых x_1 меньше, а x_2 больше единицы.

Когда b отрицательно и возрастает по абсолютной величине, первый корень уменьшается. А так как при $b = 0$ он равен нулю, то при отрицательных b первый корень также отрицателен. Второй корень при этом остается положительным и большим $\sqrt[3]{4}$. Он возрастает неограниченно при $b \to -\infty$. Итак, при $b < 0$ уравнение (3.114) имеет только один положительный корень.

Найдем приближенные значения корней x_1 и x_2, когда $0 < b < 3/4$. Меньший корень $x_1 < 1$. Если в (3.114) пренебречь x_1^4, то получится $x_1 \approx b$. Для уточнения этого значения полагаем

$$x_1 = b + \beta_1,$$

где β_1 — малая поправка. Пренебрегая высшими степенями β_1, приводим уравнение (3.114) к виду

$$b^4 + 4b^3\beta_1 - 4\beta_1 = 0,$$

откуда

$$\beta_1 = b^4/4(1 - b^3) \approx b^4/4,$$

так как в рассматриваемом приближении кубом b в знаменателе следует пренебречь. Итак,

$$x_1 = b(1 + b^3/4 + \ldots).$$

Найдем теперь второй корень x_2. Так как $x_2 > 1$, то в уравнении (3.114) пренебрегаем сначала последним членом и получаем $x_2 \approx \sqrt[3]{4}$. Для уточнения полагаем

$$x_2 = \sqrt[3]{4} + \beta_2$$

и при подстановке этого выражения в уравнение (3.114) опять сохраняем только первые степени β_2. Получаем

$$3\beta_2 + b = 0, \quad \beta_2 = -b/3, \quad x_2 = \sqrt[3]{4}\left(1 - b/3\sqrt[3]{4}\right).$$

12. В декартовых координатах $K = m\dot{x}^2/2$, $U = m\omega^2x^2/2$, где m — масса частицы. Импульс в этих координатах $P = \partial K/\partial\dot{x} = m\dot{x}$, а функция

Гамильтона

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Введем обобщенные координаты q и импульсы p, полагая $q = \sqrt{m}x$. Тогда $K = \dot{q}^2/2$, $p = \partial K/\partial\dot{q} = \dot{q}$. Поэтому

$$H = K + U = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2).$$

Таким образом, если при рассмотрении гармонического осциллятора пользоваться обобщенными координатами и обобщенными импульсами, что и делается всюду в этой книге, то не надо накладывать ограничения, что $m = 1$.

13. Изменение формы и сохранение величины площади, заполняемой фазовыми точками, в случае гармонического осциллятора можно наглядно проиллюстрировать следующим образом. Дифференцируя уравнения Гамильтона

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\omega^2 q, \qquad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p$$

по времени, находим ускорения фазовой точки:

$$\ddot{q} = \dot{p} = -\omega^2 q, \qquad \ddot{p} = -\omega^2\dot{q} = -\omega^2 p.$$

Отсюда следует, что фазовая точка движется так же, как материальная точка под действием центральной квазиупругой силы. В плоскости q, p она описывает эллипс с циклической частотой ω, т. е. с постоянным периодом $T = 2\pi/\omega$. При таком движении имеет место *закон сохранения площадей*. Размеры полуосей эллипса определяются формулами (1.14), т. е. энергией E. Таким образом, эллипсы, соответствующие различным значениям E, подобны. Возьмем два эллипса 1 и 2, определяемые энергиями E_1 и E_2 (рис. 3). При движении за время t прямые OCA и ODB переходят в прямые $OC'A'$ и $OD'B'$, причем в силу закона площадей величины заштрихованных площадок одинаковы, но их форма, вообще говоря, разная.

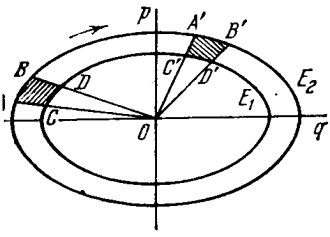


Рис. 3.

14. Введем две произвольные системы обобщенных координат q и Q, связанные между собой соотношениями

$$q_i = q_i(Q_1, Q_2, \ldots, Q_n). \tag{1}$$

Тогда для обобщенных скоростей получим

$$\dot{q}_i = \sum_{k=1}^{n} \frac{\partial q_i}{\partial Q_k}\dot{Q}_k, \tag{2}$$

т. е. обобщенные скорости связаны между собой *линейно*. Обобщенные импульсы, соответствующие введенным обобщенным координатам, выражаются

соотношениями

$$p_i = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{q}_i}, \qquad P_i = \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{3}$$

Инвариантность фазового объема означает, что якобиан преобразования равен единице, т. е.

$$D \equiv \frac{\partial (P_1, P_2, \ldots, P_n, Q_1, Q_2, \ldots, Q_n)}{\partial (p_1, p_2, \ldots, p_n, q_1, q_2, \ldots, q_n)} = 1. \tag{4}$$

Представим этот якобиан в виде

$$D = \begin{vmatrix} \left|\frac{\partial P}{\partial p}\right| & \left|\frac{\partial P}{\partial q}\right| \\ \left|\frac{\partial Q}{\partial p}\right| & \left|\frac{\partial Q}{\partial q}\right| \end{vmatrix}, \tag{5}$$

где для сокращения через $|\partial P/\partial p|$, $|\partial P/\partial q|$, $|\partial Q/\partial p|$, $|\partial P/\partial q|$ обозначены соответствующие якобианы n-го порядка. Так как Q не зависит от p, то $|\partial Q/\partial p| = 0$, поскольку все элементы $\partial Q_i/\partial p_k$ равны нулю. Поэтому в силу известной теоремы Лапласа

$$D = \left|\frac{\partial P}{\partial p}\right| \left|\frac{\partial Q}{\partial q}\right|. \tag{6}$$

Для вычисления элементов первого якобиана замечаем, что $P_i = \partial E_{\text{кин}}/\partial \dot{Q}_i$. Поскольку производная по $\dot{Q}_i$ берется здесь при вычислении $\partial P_i/\partial p_k$, эту производную следует рассматривать как функцию скоростей $\dot{Q}_l$, а потому

$$\frac{\partial P_i}{\partial p_k} = \frac{\partial}{\partial \dot{p}_k}\left(\frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{Q}_i}\right) = \sum_{l=1}^{n} \frac{\partial^2 E_{\text{кин}}}{\partial \dot{Q}_l \partial \dot{Q}_i} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial p_k}.$$

Но так как согласно (2) $\dot{Q}_l$ есть линейная функция $\dot{q}_k$, а следовательно, и линейная функция p_k, то $\partial \dot{Q}_l/\partial p_k$ зависит только от координат Q. Поэтому предыдущую формулу можно записать в виде

$$\frac{\partial P_i}{\partial p_k} = \frac{\partial}{\partial \dot{Q}_i} \sum \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{Q}_l} \frac{\partial \dot{Q}_l}{\partial p_k} = \frac{\partial}{\partial \dot{Q}_i}\left(\frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial \dot{p}_k}\right),$$

или

$$\frac{\partial P_i}{\partial p_k} = \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{7}$$

На основании (2)

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \dot{Q}_k} = \frac{\partial q_i}{\partial Q_k},$$

или после замены i на k и наоборот

$$\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial \dot{Q}_i} = \frac{\partial q_k}{\partial Q_i}. \tag{8}$$

Поэтому

$$\left|\frac{\partial P}{\partial p}\right| = \left|\frac{\partial q}{\partial Q}\right|. \tag{9}$$

Таким образом,

$$D = \left|\frac{\partial Q}{\partial q}\right|\left|\frac{\partial q}{\partial Q}\right| = 1, \tag{10}$$

что и доказывает инвариантность фазового объема относительно преобразования обобщенных координат.

15. Приведенное определение коллектива требует дополнительного пояснения, в каком смысле следует понимать выражение «при любом выборе». Иначе может получиться противоречие. В самом деле, раз выбор «подпоследовательности» может быть «любым», то подпоследовательность можно выбрать так, чтобы каждому элементу ее соответствовало значение x_1. Для такой последовательности $W'(x_1) = 1$, так что соотношение (3.6б), вообще говоря, не будет выполняться.

Чтобы избежать противоречия, положение 2 можно сформулировать следующим образом:

Каков бы ни был *установленный до испытания* закон выбора подпоследовательности n' элементов, являющейся частью последовательности n, существует предел

$$W'(x) = \lim_{n' \to \infty} \frac{n'(x)}{n'}, \tag{3.6а}$$

причем

$$\frac{W'(x_1)}{W'(x_2)} = \frac{W(x_1)}{W(x_2)}. \tag{3.6б}$$

«Закон выбора» подпоследовательности n' устанавливается до испытания, например, следующим образом. Ничего еще не зная о последовательности n, выберем из чисел натурального ряда 1, 2, 3, ... любую бесконечную подпоследовательность m_1, m_2, m_3, ... После этого перейдем к «испытанию», т. е. к образованию последовательности n, и отберем из нее элементы с номерами m_1, m_2, ... Тогда получится бесконечная подпоследовательность n', которая должна удовлетворять условиям (3.6а) и (3.6б).

16. *Микроканоническое распределение*, конечно, можно записать, совершенно не пользуясь *сингулярными функциями*, аналогичными символу Дирака $\delta(\xi)$. Для этого от *объемной* плотности $w(X)$ надо перейти к *поверхностной* плотности вероятности $\sigma(X)$ на многомерной поверхности энергии $H(X) = E$, ограничивающей фазовый объем, занимаемый рассматриваемой системой. Будем исходить из формулы (7.4), согласно которой объемная плотность вероятности отлична от нуля и равна постоянной только в слое между поверхностями $H(X) = E$ и $H(X) = E + \Delta E$. Элемент объема фазового пространства в этом слое можно представить в виде $dX = \Delta N\, d\Sigma$,

где ΔN — толщина рассматриваемого слоя по нормали, а $d\Sigma$ — площадь элемента поверхности $H(X) = E$. Поверхностная плотность вероятности σ найдется из условия

$$\sigma\, d\Sigma = w\, dX = w\, d\Sigma\, \Delta N,$$

которое дает

$$\sigma = w\, \Delta N.$$

Толщину ΔN можно определить из соотношения

$$\Delta E = \frac{\partial H}{\partial N}\, \Delta N = |\operatorname{grad} H|\, \Delta N,$$

где $\operatorname{grad} H$, разумеется, берется в многомерном фазовом пространстве. Таким образом, получаем

$$\sigma = \frac{w\, \Delta E}{|\operatorname{grad} H|},$$

или ввиду постоянства w и ΔE

$$\sigma = \frac{\alpha}{|\operatorname{grad} H|}. \tag{1}$$

Постоянная α найдется из условия нормировки

$$\int \sigma\, d\Sigma = \alpha \int \frac{d\Sigma}{|\operatorname{grad} H|} = 1, \tag{2}$$

где интегрирование распространяется по всей замкнутой поверхности энергии, окружающей фазовый объем, занимаемый системой.

17. Зависимость объема $3N$-мерного шара от энергии можно получить следующим образом:

Объем такого шара выражается интегралом

$$Y = \int\limits_{K(P)<\varepsilon} \dots \int dP_{1x} dP_{1y} \dots dP_{Nz}.$$

Введем замену переменных, полагая $P_i = \sqrt{\varepsilon}\, p_i$. Так как кинетическая энергия $K(P)$ — однородная квадратичная функция импульсов, то

$$K(P) = (\sqrt{\varepsilon})^2 K(p) = \varepsilon K(p),$$

так что

$$Y = \int\limits_{K(P)<1} \dots \int \varepsilon^{3N/2} dp_{1x} dp_{1y} \dots dp_{Nz} = C\varepsilon^{3N/2},$$

где

$$C = \int \dots \int dp_{1x} dp_{1y} \dots dp_{Nz},$$

т. е. не зависит от ε.

18. Для уяснения теоремы Гиббса о системе в термостате полезно разобрать следующие две задачи.

1. Доказать теорему Гиббса, предполагая, что термостатом служит твердое тело, состоящее из частиц, совершающих малые колебания под действием квазиупругих сил.

Решение. Гамильтонова функция термостата может быть записана в виде $H = \frac{1}{2}\sum\left(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2\right)$, т. е. является однородной квадратичной функцией координат и импульсов. Этого достаточно, чтобы применить доказательство, приведенное в § 10 для случая, когда термостатом является идеальный газ.

2. Доказать теорему Гиббса, предполагая, что потенциальная энергия термостата — *однородная функция* координат m-й степени, где m — любое положительное число.

Решение. Задача сводится к вычислению $6N$-мерного интеграла

$$Y_2(\varepsilon) = \int\limits_{K+U<\varepsilon} \ldots \int dP_{1x} dP_{1y} \ldots dP_{Nz} dx_1 dy_1 \ldots dz_N.$$

Мы предполагаем, что K не зависит от координат. Так как K — однородная квадратичная функция импульсов, то, интегрируя сначала по импульсам, получим

$$Y_2(\varepsilon) = \int\limits_{U<\varepsilon} dx_1 \ldots dz_N \int\limits_{K<\varepsilon-U} dP_{1x} \ldots dP_{Nz} = \int\limits_{U<\varepsilon} C\,(\varepsilon - U)^{3N/2} dx_1 \ldots dz_N,$$

где C не зависит от ε и координат. Сделаем в последнем интеграле замену переменных, полагая $x_i = \sqrt[m]{\varepsilon}\, x_i'$ $(i = 1, 2, \ldots)$. Тогда

$$Y_2(\varepsilon) = \int\limits_{U\left(x_1', \ldots z_N'\right)<1} \ldots \int C\left[\varepsilon - \varepsilon U\left(x_1', \ldots, z_N'\right)\right]^{3N/m} dx_1' \ldots dz_N' =$$

$$= \text{const} \cdot \varepsilon^{3N(1/2+1/m)},$$

причем const не зависит от ε. Поэтому можно применить рассуждения § 10, положив $\sigma = 3N(1/2 + 1/m) - 1$. При этом интеграл должен сходиться, так как в противоположном случае термодинамическое равновесие невозможно. Это исключает отрицательные значения m.

19. Пусть Θ — интегрирующий делитель выражения $dE + \Sigma A_i da_i$, зависящий только от температуры T и не зависящий от параметров a_i. Значит, выражение

$$\frac{1}{\Theta}\left(dE + \sum A_i da_i\right) = \frac{1}{\Theta}\left[\frac{\partial E}{\partial T} dT + \sum\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i\right) da_i\right]$$

— полный дифференциал. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{1}{\Theta}\frac{\partial E}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{\Theta}\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i\right),$$

или

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} + A_i\right)\frac{d\Theta}{dT} = \Theta\frac{\partial A_i}{\partial T}.$$

Так как и T — интегрирующий делитель, то

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right)\frac{dT}{dT}=\left(\frac{\partial E}{\partial a_i}+A_i\right)=T\frac{\partial A_i}{\partial T}.$$

Допустим сначала, что по крайней мере для одного i $\partial A_i/\partial T\neq 0$. В этом случае можно поделить почленно последние два равенства. Тогда получим

$$\frac{d\Theta}{\Theta}=\frac{dT}{T},$$

откуда $\Theta=kT$. Если же $\partial A_i/\partial T=0$ для всех i, то $\partial E/\partial a_i=-A_i$. Значит, E имеет вид $E=E_1(T)+E_2(a_1, a_2, \ldots, a_n)$. В этом случае $dE+\sum A_i da_i=dE_1(T)$, а потому любая температурная функция $\Theta=\Theta(T)$ является интегрирующим делителем выражения $dE+\sum A_i da_i$. Но это выражение есть тепло, полученное системой. Значит, предположение $\partial A_i/\partial T=0$ влечет за собой следствие, что тепло, полученное системой, а также работа, совершенная ею, зависят лишь от начального и конечного состояний системы, но не от пути перехода. Поэтому возможность, что для всех i производная $\partial A_i/\partial T=0$, следует исключить.

20. Значение интеграла состояний *не зависит* от выбора обобщенных координат и соответствующих им импульсов. Это непосредственно следует из доказанной в § 2 теоремы, согласно которой фазовый объем *инвариантен* относительно преобразования обобщенных координат и импульсов (см. примечание редактора 14). Если бы это было не так, то свободная энергия системы, а с ней и физические выводы, зависели бы не только от внешних параметров и температуры, но и от выбора координат, что, очевидно, не имеет смысла.

21. При доказательстве соотношения

$$\overline{q_i\frac{\partial H}{\partial q_i}}=\Theta \tag{1}$$

автор накладывает на функцию H ограничение

$$\left[q_i e^{-H/\Theta}\right]_{q_i=-\infty}^{q_i=+\infty}=0. \tag{2}$$

По существу это ограничение как самостоятельное требование излишне, так как, если последнее равенство не соблюдается, то термодинамическое равновесие *невозможно*.

Докажем соотношение (1), не накладывая явно ограничения (2). С этой целью рассмотрим энергетически изолированную большую механическую систему, находящуюся в термодинамическом равновесии. Каждую малую часть ее можно рассматривать как помещенную в термостат, которым служит остальная часть большой системы. А поскольку кинетическая энергия всякой системы аддитивно складывается из кинетических энергий ее частей, для всей большой системы имеет место теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы в виде

$$\overline{p_i\frac{\partial H}{\partial p_i}}=\Theta.$$

Поэтому, принимая во внимание, что среднее статистическое равно среднему по времени, можем написать

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\, dt = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T p_i \dot{q}_i dt =$$

$$= \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T p_i dq_i = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} [p_i q_i]_0^T - \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T q_i dp_i.$$

Первый член в правой части этого равенства равен нулю, так как при термодинамическом равновесии величины q_i и p_i для замкнутой системы не могут обращаться в бесконечность. Поэтому

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = -\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T q_i dp_i = \lim_{T\to\infty} \int_0^T q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}\, dt = \overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}}.$$

Следовательно, для энергетически изолированной системы

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = \Theta.$$

Значит, такое же соотношение справедливо и для системы в термостате, как это следует из сказанного в начале этого примечания.

Допустим теперь, что для всех i

$$q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = k_i q_i^2$$

и, следовательно,

$$H = \sum \frac{1}{2} k_i q_i^2 + K(p).$$

В этом случае соотношение (1) выражает равномерное распределение потенциальной энергии по степеням свободы.

Сказанное относится и к доказательству соотношения

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_k}} = 0 \text{ при } i \neq k.$$

22. Теорему о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, равно как и более общие соотношения (15.3), (15.4), (15.6) и (15.7), можно доказать и непосредственно из *микроканонического распределения* (см. примечание редактора 16). Для этого надо воспользоваться теоремой Гаусса — Остроградского о преобразовании поверхностного интеграла в объемный для многомерного пространства. Обозначая ради краткости координаты и импульсы замкнутой системы через x_i, имеем

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \alpha \oint x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \frac{d\Sigma}{|\operatorname{grad} H|} = \alpha \oint x_i \cos(N, x_j)\, d\Sigma.$$

По теореме Гаусса — Остроградского эта величина равна

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \alpha \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} dX.$$

Так как x_i и x_j — независимые переменные, то $\partial x_i/\partial x_j = \delta_{ij}$ (где $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$), а потому

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \alpha \delta_{ij} \int dX = \alpha X \delta_{ij},$$

где X — объем фазового пространства рассматриваемой замкнутой системы, окруженной ее поверхностью энергии, т. е. величина постоянная. Значит, постоянна и величина αX, т. е. одинакова для всех i и j. В последней формуле и содержатся все соотношения, являющиеся обобщением теоремы о равномерном распределении. Постоянную αX можно определить, если предположить, что какая-то часть системы является идеальным газом, для которого эта постоянная известна. Подчеркнем, что в приведенном доказательстве используется только предположение об *ограниченности фазового объема*, занимаемого системой. А без этого предположения термодинамическое равновесие невозможно.

23. Если струна слабо изогнута, то изменением продольного натяжения струны T из-за ее изгиба можно пренебречь. Но натяжения на концах элемента струны dx из-за его искривления направлены по-разному. Из-за этого возникает сила, перпендикулярная к струне. Если струна изогнута слабо, то эта сила равна

$$T \left\{ \frac{\partial q(x + dx)}{\partial x} - \frac{\partial q(x)}{\partial x} \right\} = T \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} dx$$

и направлена от положения равновесия струны. Обозначим через $F\,dx$ внешнюю силу, действующую на элемент dx и направленную к положению равновесия. Тогда при равновесии

$$T \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = F.$$

Допустим, что внешняя сила действует только на малый участок Δl струны. Интегрируя предыдущее уравнение по этому участку, получим

$$\int_{\Delta l} T \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} dx = \int_{\Delta l} F(x)\, dx.$$

Пусть участок Δl уменьшается, стягиваясь к точке x_0, однако так, что интеграл $\int F(x)\, dx$ остается конечным. Обозначим значение этого интеграла через $\rho\Theta$, где ρ — линейная плотность струны. Очевидно, можно написать

$$\rho\Theta = \int \rho\Theta\, \delta(x - x_0)\, dx,$$

и, следовательно,

$$\int T\frac{\partial^2 q}{\partial x^2}\,dx = \int \rho\Theta\,\delta(x-x_0)\,dx.$$

Отсюда

$$T\frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \rho\Theta\,\delta(x-x_0), \quad \text{или} \quad a^2\frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \Theta\,\delta(x-x_0),$$

где $a = \sqrt{T/\rho}$ — скорость распространения поперечных возмущений вдоль струны.

24. Утверждение, что классическая теория вообще не согласуется с фактом зависимости теплоемкости тел от температуры, несколько категорично. Дело в том, что теорема (15.5) сводится к равномерному распределению средней *потенциальной* энергии по степеням свободы только в том случае, когда потенциальная энергия системы является *квадратичной функцией координат*. Если этого нет, то средняя потенциальная энергия, приходящаяся на одну степень свободы, зависит от температуры. Будет зависеть от температуры и теплоемкость тела. Однако, какова бы ни была классическая модель тела, эта зависимость не согласуется с опытом. Особенно резкое расхождение классической теории с опытом получается при *низких температурах*. Опыт показывает, что при стремлении температуры к абсолютному нулю стремится к нулю и теплоемкость всякого тела. Оказывается, что равномерное распределение энергии по степеням свободы справедливо только в ограниченной области температур. Удовлетворительное решение вопроса о теплоемкости тел дала только квантовая теория.

25. Как подробно изложено в § 27, флуктуации объема ΔV изотропного тела, помещенного в термостат с температурой T, выражаются формулой

$$\overline{(\Delta V)^2_T} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{1}$$

Здесь, как всегда, индекс T указывает, что производная $\partial V/\partial p$ берется при постоянной температуре окружающей среды (термостата). Если бы вещество внутри объема V было адиабатически изолировано, то индекс T следовало бы заменить на S (постоянство энтропии):

$$\overline{(\Delta V)^2_S} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S. \tag{2}$$

Обе формулы (1) и (2) выражают флуктуации объема одной и той же массы вещества, находящейся в термодинамическом равновесии с окружающей средой.

Рассмотрим теперь флуктуации энергии E той же массы вещества. Среднее значение энергии определяется формулой

$$\overline{E} = \frac{1}{Z}\int Ee^{-\alpha E}d\Gamma, \tag{3}$$

где $\alpha = 1/kT$, $d\Gamma$ — элемент объема фазового пространства, занимаемого

этой массой вещества, а Z — интеграл состояний:

$$Z = \int e^{-\alpha E} d\Gamma. \tag{4}$$

Дифференцируя последнее соотношение по параметру α, получим

$$\frac{dZ}{d\alpha} = -\int E e^{-\alpha E} d\Gamma,$$

и формула (3) принимает вид

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\alpha}. \tag{5}$$

Отсюда

$$\frac{d\overline{E}}{d\alpha} = -\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha^2} + \frac{1}{Z^2}\left(\frac{dZ}{d\alpha}\right)^2 = -\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha^2} + (\overline{E})^2.$$

Аналогично

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\int E^2 e^{-\alpha E} d\Gamma = \frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{d\alpha^2}.$$

Сравнение этой формулы с предыдущей дает

$$\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - (\overline{E})^2 = -\frac{d\overline{E}}{d\alpha},$$

или после подстановки параметра $\alpha = 1/kT$

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2\frac{d\overline{E}}{dT}. \tag{6}$$

Заметим, что полученный результат распространяется без всяких изменений и на случай квантовых систем. Только при выводе вместо интеграла надо пользоваться суммой состояний.

В случае макроскопической системы, объем которой поддерживается постоянным, $\overline{E}$ имеет смысл внутренней энергии системы, а $d\overline{E}/dT$ — ее теплоемкости C_V при постоянном объеме. Тогда из формулы (6) получается

$$\overline{(\Delta E)_V^2} = kT^2 C_V. \tag{7}$$

При выводе формул (6) и (7) объем V системы рассматривался как внешний параметр, который мы в конце концов приняли постоянным. Если за внешний параметр принять давление p, то все рассуждения могут быть сохранены, но энергию E надо заменить на энтальпию $I \equiv E + pV$. В результате вместо формулы (6) получится

$$\overline{(\Delta I)_p^2} = kT^2\frac{dI}{dT}. \tag{8}$$

Но при $p = \text{const}$ производная dI/dT есть теплоемкость C_p системы при постоянном давлении, а потому

$$\overline{(\Delta I)_p^2} = kT^2 C_p. \tag{9}$$

Распространим теперь термодинамический метод вычисления флуктуаций, изложенный выше, на любые величины, характеризующие макроско-

пические свойства систем. Ограничимся при этом изотропными телами. Для них любая термодинамическая величина в состоянии термодинамического равновесия есть функция двух других термодинамических величин, которые могут быть приняты за независимые переменные. Термодинамические величины макроскопических систем хотя и испытывают флуктуации, но в случае малости таких систем их мгновенные состояния практически равновесны и определяются также двумя независимыми переменными. Поэтому задача сводится к вычислению тепловых флуктуаций таких двух независимых переменных. В окончательном результате, определяющем значение среднего квадрата той или иной флуктуации, необходимо указывать, какая из двух независимых переменных, выбранных для характеристики состояния системы, поддерживается постоянной. Иначе сам результат вычисления будет неопределенным, а потому и бессмысленным.

Покажем на примерах, как применяется изложенный метод к вычислению флуктуаций различных физических величин.

Начнем с флуктуаций температуры, предполагая, что рассматриваемая макроскопическая система находится в тепловом контакте с термостатом. Считая температуру системы функцией независимых переменных V и E, напишем

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E dV + \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V dE.$$

В силу независимости V и E имеем $\overline{\Delta V\, \Delta E} = 0$, а потому

$$\overline{(\Delta T)^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \overline{(\Delta V)^2} + \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)^2 \overline{(\Delta E)^2}.$$

При постоянном объеме производная $(\partial E/\partial T)_V$ есть теплоемкость системы C_V. Тогда из формулы (7) находим

$$\overline{(\Delta T)_V^2} = \frac{1}{C_V^2}\,\overline{(\Delta E)_V^2} = \frac{kT^2}{C_V}. \tag{10}$$

Вычислим теперь флуктуации энтропии S системы. За независимые переменные возьмем V и E. Рассуждая, как в предыдущем примере, напишем

$$\overline{\Delta V\, \Delta E} = 0, \quad \overline{(\Delta S)_V^2} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \overline{(\Delta E)_V^2}.$$

Так как $\partial S/\partial E = 1/T$, то с учетом (7)

$$\overline{(\Delta S)_V^2} = kC_V. \tag{11}$$

Если бы за независимые переменные были взяты p и I, то получилось бы

$$\overline{(\Delta S)_p^2} = kC_p. \tag{12}$$

Для вычисления флуктуаций давления p возьмем за независимые переменные V и T. Тогда

$$\overline{\Delta V \Delta T} = 0, \quad \overline{(\Delta p)_T^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \overline{(\Delta V)_T^2},$$

или, на основании формулы (1),

$$\overline{(\Delta p)^2_T} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{13}$$

Приняв за независимые переменные p и S и воспользовавшись соотношением $(\partial p/\partial V)_S/(\partial p/\partial T)_T = \gamma = C_p/C_V$, мы получили бы

$$\overline{(\Delta p)^2_S} = -kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma kT\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \tag{14}$$

Вычислим, наконец, флуктуации плотности вещества ρ в объеме V. Задача сводится просто к преобразованию формулы (1). Прежде всего заметим, что величина $V\,\partial p/\partial V$ не зависит от величины объема V. Поэтому в таком выражении V можно заменить удельным объемом вещества v. Тогда

$$\overline{(\Delta V)^2_T} = \frac{VkT}{v(\partial p/\partial v)}.$$

Так как масса вещества $V\rho$ в объеме V остается постоянной, то $V\Delta\rho + \rho\Delta V = 0$. Следовательно, $(\Delta\rho)^2 = (\rho/V)^2(\Delta V)^2$, а потому

$$V\,\overline{(\Delta\rho)^2_T} = -\frac{\rho^2 kT}{v(\partial p/\partial v)_T}. \tag{15}$$

Чем меньше объем V, тем больше относительные флуктуации плотности в нем.

Полученные в настоящем примечании результаты будут использованы нами при рассмотрении рассеяния света в жидкостях (см. примечание редактора 28).

26. Постоянная a не произвольна, а удовлетворяет некоторым условиям, которые приводятся автором в процессе доказательства. Прежде всего определяется величина Ψ_Ξ из уравнения

$$\int \exp\left(\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right) dX = 1. \tag{1}$$

Она, вообще говоря, является функцией a: $\Psi_\Xi = \Psi_\Xi(a)$. Затем из уравнения

$$\xi = \int \Xi(X) \exp\left(\frac{\Psi_\Xi - H(X) - a\Xi(X)}{\Theta}\right) dX, \tag{2}$$

где ξ считается заданным, находится a. Отсюда следует, что приведенные в § 37 определения свободной энергии неравновесного состояния лишь тогда имеют смысл, когда уравнение (2) имеет решения. Можно, конечно, выразиться и иначе. Величины Ψ_Ξ и a определяются системой уравнений (1) и (2). Следовательно, необходимо, чтобы эти уравнения были *совместны*. Это требует дополнительного математического исследования.

27. Следует заметить, что изложенная грубая теория справедлива только для кристаллов, построенных из частиц, на внутреннее состояние

которых температура практически не оказывает никакого влияния. В этом случае внутреннее строение частиц не проявляется в теплоемкости. В большинстве случаев указанному условию удовлетворяют кристаллы, построенные из атомов или ионов, у которых расстояние между нормальным и первым возбужденным уровнями велико по сравнению с kT. Однако у некоторых атомов и ионов нижние энергетические уровни расположены очень близко друг к другу. Например, в кристаллическом сульфате гадолиния нижний энергетический уровень иона гадолиния состоит из восьми подуровней, расстояния между которыми соответствуют в температурной шкале характеристической температуре 1,6 К. При очень низких температурах ($T \approx 7$ К) появляется добавочная теплоемкость, обусловленная возбуждением указанных подуровней. При столь низких температурах теплоемкость решетки весьма мала по сравнению с этой добавочной теплоемкостью. При $T = 1{,}6$ К теплоемкость кристалла почти в 500 раз превышает теплоемкость кристаллической решетки. При дальнейшем понижении температуры теплоемкость кристалла, естественно, падает до нуля.

В кристаллах, построенных из сложных молекул, может появиться теплоемкость, связанная с тепловым движением атомов или атомных групп внутри молекулы. В первом приближении можно считать, что колебания молекул внутри решетки не сказываются на их внутреннем состоянии. Тогда теплоемкость кристалла можно представить в виде

$$C = C_{\text{реш}} + C_{\text{внутр}}.$$

Вклад, вносимый в теплоемкость внутренним движением, в некоторых случаях может быть довольно значительным. Например, теплоемкость, связанная с внутренними колебаниями в молекулах бензола, составляет около 20% от теплоемкости решетки при $T \approx 150$ К и достигает 80% при $T \approx$ ≈ 270 К.

См. также по этому вопросу конец § 42.

28. Вопрос о *тонкой структуре* рэлеевского рассеяния света, затронутый автором в конце § 41, изложен весьма схематично. Автор говорит о рассеянии света в кристаллах, тогда как его результаты, если отвлечься от одной существенной детали, относятся к рассеянию света в изотропных телах, например в жидкостях.

Тонкая структура линий рэлеевского рассеяния была предсказана практически одновременно и независимо друг от друга Л. И. Мандельштамом и Л. Бриллюэном. Эти ученые показали, что из-за рассеяния света на тепловых акустических волнах спектральные линии в рассеянном свете должны расщепляться на *две компоненты*, как это изложено М. А. Леонтовичем в настоящей книге. Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг пытались на опыте обнаружить предсказанное явление при рассеянии света в кварце. Качественно им удалось констатировать существование явления. Однако недостаточная разрешающая способность их спектральной аппаратуры не позволила исследовать его количественно. Кроме того, эти опыты привели их к открытию *комбинационного рассеяния света*. Естественно, что внимание исследователей переключилось на изучение этого более важного явления. По предложению Мандельштама и Ландсберга исследованием

тонкой структуры рэлеевского рассеяния занялся Е. Ф. Гросс в Ленинграде.

Гросс обнаружил явление при рассеянии света в жидкостях. Это было неожиданно, так как согласно гидродинамической теории поглощение звука в жидкостях пропорционально *квадрату* звуковой частоты ω. Если бы гидродинамическая теория была верна без ограничений, то звуковые волны высоких частот, соответствующие тепловым колебаниям, в жидкостях распространяться не могли бы. Обнаружение тонкой структуры линий рэлеевского рассеяния в жидкостях послужило поводом для Мандельштама и Леонтовича к разработке *релаксационной молекулярной теории вязкости жидкостей* и основанной на ней теории поглощения звука.

В опытах Гросса, наряду с двумя смещенными линиями, при рассеянии света в жидкостях наблюдалась также и *несмещенная* компонента. Происхождение последней было объяснено Л. Д. Ландау и Плачеком. Рассматривая удельный объем жидкости v как функцию давления и энтропии, можно написать

$$\delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s \delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \delta s. \qquad (1)$$

Отсюда видно, что существует два типа флуктуаций удельного объема: одни вызваны *флуктуациями давления* при постоянной энтропии, другие — *флуктуациями энтропии* при постоянном давлении. Флуктуации первого типа распространяются в виде акустических волн и ведут в рассеянном свете к появлению смещенных компонент; флуктуационные неоднородности второго типа выравниваются путем *теплопроводности*, а следовательно, распространяются значительно медленнее — они и ведут к появлению в рассеянном свете несмещенной компоненты.

Процессы рассеяния света на флуктуациях давления и энтропии *некогерентны*. Поэтому интегральные интенсивности несмещенной I_ν и смещенных $I_{\nu-\omega}$, $I_{\nu+\omega}$ компонент связаны соотношением

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu-\omega}+I_{\nu+\omega}} = \frac{(\partial v/\partial s)_p^2\,\overline{(\Delta s)^2}}{(\partial v/\partial p)_s\,\overline{(\Delta p)^2}} = -\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s,$$

где использованы выражения (12) и (14) из примечания редактора 25, а также формула $c_p = T(\partial s/\partial T)_p$, причем малой буквой обозначена удельная энтропия. Так как дифференциал удельной энтальпии $di = Tds + vdp$ — полный дифференциал, то $(\partial T/\partial p)_s = (\partial v/\partial s)_p$. Поэтому

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu-\omega}+I_{\nu+\omega}} = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

или, на основании тождества $(\partial T/\partial v)_s (\partial v/\partial s)_T (\partial s/\partial T)_v = -1$,

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu-\omega}+I_{\nu+\omega}} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{(\partial v/\partial T)_p (\partial s/\partial v)_T}{(\partial s/\partial T)_v}.$$

Рассматривая удельную энтропию s как функцию T и v, можно написать

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Окончательно

$$\frac{I_\nu}{I_{\nu-\omega}+I_{\nu+\omega}} = \frac{(\partial s/\partial T)_p - (\partial s/\partial T)_v}{(\partial s/\partial T)_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v}. \qquad (2)$$

Эта формула была получена Ландау и Плачеком.

В аморфных твердых телах звуковые волны могут быть продольными и поперечными. Они распространяются с различными скоростями. Поэтому в рассеянном свете спектральная линия должна расщепляться на пять компонент: *одну несмещенную* и *две пары смещенных компонент*, из которых одна пара получается от рассеяния на *продольных* акустических волнах, а другая — на *поперечных*.

В. В. Владимирский указал, что в кристаллах в общем случае спектральная линия неполяризованного света должна расщепляться на 25 компонет: *одну несмещенную* и 24 *смещенные*. Дело в том, что в кристалле в каждом направлении могут распространяться одна продольная акустическая волна и две поперечные. В том же направлении могут распространяться две световые волны, поляризованные во взаимно перпендикулярных плоскостях. Каждая из этих световых волн в свою очередь расщепляется на две волны при отражении от акустических волн соответствующих направлений распространения. Это и приводит к появлению в рассеянном свете 24 смещенных компонент. Однако из-за слабой анизотропии всех исследованных кристаллов эти 24 компоненты обычно группируются в шесть групп по четыре линии в каждой и не разрешаются спектральными приборами. На опыте наблюдаются шесть смещенных компонент.

29. Явление комбинационного рассеяния света было открыто в 1928 г. приблизительно в одно и то же время Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом в Москве и индийскими физиками Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном в Калькутте *). Мандельштам и Ландсберг с полной определенностью наблюдали явление в кристаллах и дали ему правильное истолкование уже 21 февраля 1928 г. Раман сообщил, что впервые он увидел линию комбинационного рассеяния (в жидкостях) 28 февраля 1928 г. Раман не понял природу обнаруженного им явления. Однако он немедленно направил сообщение о нем в печать, тогда как Мандельштам и Ландсберг не спешили сделать это, продолжая тщательное исследование явления. Их сообщение в печати появилось немного позже сообщения Рамана. По этой причине за рубежом укоренилось название «эффекта Рамана».

30. То обстоятельство, что свободная энергия пропорциональна числу частиц в системе,— это ясно без всяких математических выкладок. Оно содержится уже в общем положении квантовой теории, отказавшейся от *индивидуализации тождественных частиц*. С этим же связано то, что в

*) История открытия комбинационного рассеяния подробно освещена в статье: *Фабелинский И. Л.*— УФН, 1978, т. 126, вып. 1.

квантовой теории, в отличие от классической, не возникает *парадокса Гиббса*. В самом деле, в классической теории два состояния, отличающиеся одно от другого перестановкой тождественных частиц, на микроскопическом уровне рассматриваются как *различные* состояния системы, хотя макроскопически они совершенно одинаковы. Это и приводит к парадоксу Гиббса. По квантовой же теории перестановка тождественных частиц *не приводит к новому состоянию и на микроскопическом уровне*. В частности, не возникает никакого нового состояния на микроскопическом уровне при взаимной диффузии двух тождественных газов. Поэтому и не возникает парадокса Гиббса.

31. Дифференцируя соотношение

$$\varphi(t) = \varphi(t_1) + \varphi(t - t_1)$$

по t при постоянном t_1, получим $\varphi'(t) = \varphi'(t - t_1)$. Ввиду произвольности t_1, производная $\varphi'(t)$ не зависит от t, т. е. постоянна. Отсюда и следует формула (53.1). Постоянная D имеет смысл *коэффициента диффузии*, ибо такое же выражение для среднего квадрата смещения $\overline{x^2}$ получилось бы в результате решения соответствующего диффузионного уравнения с коэффициентом диффузии D.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адиабатическая изоляция 20
Адиабатический процесс 21, 24
— температурный коэффициент 76
Адиабатическое расслоение 41

Барометрическая формула 210
Броуновское движение 356
— —, формулы Эйнштейна 361
— — вращательное 375
— — —, формула Эйнштейна 377, 378

Вектор Герца 255
Вероятность 175, 194
— перехода 363
— предельная или стационарная 366
—, плотность 179
—, теорема сложения 175
Ветвь частот борновская 312
— — дебаевская (акустическая) 312
Вечный двигатель второго рода 47
— — первого рода 21
Вильсона камера 136, 138
Второе число термодинамики 47
Вырождение 320, 333

Гальванический элемент 84
Гамильтонова функция 25, 166
Гармонический осциллятор 167

Закон Видемана — Франца 317
— Гука 51
— действующих масс 156
— Джоуля 37, 47
— Дюлонга и Пти 221
— кубов Дебая 307
— Кюри 83
— Кюри — Вейсса 145
— Неймана — Реньо 221
— распределения скоростей Максвелла 207
— смещения Вина 224
— сохранения энергии 21, 24
— Стефана — Больцмана 94, 224, 315
Законы Кирхгофа 92
Зародыши 131, 136

Излучательная способность 83
Излучение равновесное 87
— —, интенсивность 88
— —, плотность энергии 88
Изображающая точка 168
Интеграл состояний (статистический) 204
— энергии 167
Интегральное уравнение Смолуховского 365
Интегрирующий множитель 53

Катализаторы 154
Катастрофа Рэлея — Джинса 253
Коагуляция коллоидов 383
Колебания одномерной цепочки частиц 302
Количество тепла 24
Коллектив 177
Компонент 115, 147
Конденсация капель заряженных 136
— — незаряженных 134
Константа химического равновесия 157
Коэффициент Джоуля — Томсона 129
— диффузии 361, 413
— поглощения 89
— трения 358, 361
Кратность состояния 326
Критическая опалесценция 128, 241, 271
— точка 122, 241
Критический радиус капли 134, 135
Кюри точка 119, 142

Магнитная восприимчивость электронного газа 336, 339
Магнитный метод охлаждения 81
Магнитострикция 84
Математическое ожидание 184, 185
Машина Капицы 79
Метод перевала 350

Оператор 284
— Гамильтона 285
— статистический 285
Ортоводород 297
Основное положение классической статистики 185
Остаточные лучи 313

Пар насыщенный 118, 120
— переохлажденный 121, 136
Параводород 297
Парадокс Гиббса 153, 413
Парамагнетизм электронного газа 336, 338
Параметры внешние 16, 28, 181
— внутренние 16, 28, 181
Первое начало термодинамики 24
Перегретая жидкость 121
Переохлажденная жидкость 121
Поверхностное натяжение 129, 130
Постоянная Авогадро 206
— Больцмана 114, 203, 206
— Планка 284
— Фарадея 85
Правило фаз 149
Предел чувствительности газового термометра 248
— —гальванометра 246
Принцип антисимметрии волновых функций 318, 321
— Больцмана 259—270
— Нернста 160
— Паули 318, 321, 324
Процесс Джоуля — Томсона 44, 45
— квазистатический 34
— обратимый 35
— —, основное уравнение 54
Пьезоэлектрический эффект 52
— — обратный 53

Работа 18
Равенство Клаузиуса 60
Равновесие смеси газов в поле сил 47
Радиус действия молекулярных сил 253
Распределение Гаусса 251, 261
— каноническое 198, 283
— —, модуль 198
— —, теорема Гиббса 198
— Максвелла — Больцмана 208
— микроканоническое 185, 191
Рассеяние света 241, 253—258, 271—273
— — в критической точке 134
— — комбинационное 313
— — поверхностью жидкости 135
— —, деполяризация 273
Рассеяние света, тонкая структура 410
Релаксационная теория вязкости 411

Световое давление 93
Сжимаемость изотермическая 74
Силы валентные 236
— Ван-дер-Ваальса 237
— дисперсионные 238
— отталкивания 237
Символ Дирака 186
Система в термостате 195
Скорость вероятнейшая 208
— звука в газах 43
— средняя квадратичная 288
Случайные функции 358
Случайный процесс 366
Смесь состояний 285
Состояние критическое 124
Спин 324
Спонтанное намагничивание 142
Среднее статистическое 185
Статистика Бозе — Эйнштейна 325
— — — для идеального газа 352
— — — — излучения 330
— Ферми 325
— — для вырожденного газа 333
— — — идеального газа 339
Статистическая кинетика 163
— механика 163
— независимость 177
— сумма 287
Статистическое равновесие 181
Сумма состояний 287

Температура 29, 32, 202
— абсолютная (Кельвина) 59, 63
— инверсии 129
— ионная 34
— критическая 123
— характеристическая (дебаевская) 308
— электронная 34
Температурный коэффициент расширения 74
Теорема Карно 72
— Лиувилля 170
— о равномерном распределении энергии 213, 404
— псевдоэргодическая 386
Тепловая смерть 113
— функция 38
Тепловой эффект поляризации 77
— — реакции 86, 159
Теплоемкость 33, 73, 95
—, квантовая теория 293, 298, 301
—, классическая теория 218—221

Теплосодержание 38
Теплота перехода 119
Термически неоднородные системы 104
— однородные системы 28, 47, 102
Термодинамика статистическая 15, 163, 181
— феноменологическая 15
Термодинамические функции 47, 140
— — и равновесие 200
Термодинамический потенциал 97, 118, 143
— —, поверхность 121
Термодинамическое равновесие 27, 29, 109, 181
— — метастабильное 111
— — стабильное 111
— —, транзитивность
Тройная точка 121

Уравнение адиабаты Пуассона 40
— Ван-дер-Ваальса 239
— — приведенное 63, 129
— Гельмгольца 87
— Гиббса — Гельмгольца 66, 286
— Клапейрона 40
— Клапейрона — Клаузиуса 120
— состояния 37
— Эйнштейна — Фоккера 368, 373
Уравнения Гамильтона 166
— Эренфеста 141
Условие Брэгга 310

Фаза (хим.) 115
— (в статистике) 168
— перегретая 121
— переохлажденная 121
Фазовая плотность 179
— скорость 168
— точка 168
— траектория 168
Фазовое пространство 168
Фазовые превращения 117
— — второго рода 118, 119, 140, 314
— — первого рода 118—120
— равновесия 115, 118, 121
Фазовый объем 175, 398
Флуктуации 97—104, 111, 164, 199, 241, 274—279, 406—409
Флуктуации числа частиц 249
— — —, случай Лапласа 251
— — —, — Пуассона 251
Формула Блоха 292
— Вина 315, 316
— Джоуля — Томсона 137
— Ландау и Плачека 412
— Майера 37
— Планка для излучения 315
— — — осциллятора 289
— Рэлея — Джинса 232, 315
— Стокса 362
— — для вращения шара 377

Характеристические функции 95
Химический потенциал 148, 374
Химическое равновесие в смеси газов 154

Цепи Маркова 368
Цикл Карно 70

Частота появления события 177
Число нормальных колебаний 230, 231
— Рейнольдса 358
Чистый случай 285

Энергия 21
— внутренняя 23
— нулевая 289, 333
— поверхностная 129
— свободная 50, 65, 150
— — неидеального газа 233
— — неравновесного состояния 105, 108, 263—266
— связанная 55, 95, 108
— тепловая 27
Энтальпия 38
— свободная 97
Энтропия 59, 60, 108
—, возрастание 100
— неравновесных состояний 101
Эргодичность 189, 192
Эффект Джоуля — Томсона 44, 45, 79
— — —, метод охлаждения 81
— Рамана 313