



Издательский Дом
ИНТЕЛЛЕКТ

И.Ф. ЩЕГОЛЕВ

**ЭЛЕМЕНТЫ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ,
ТЕРМОДИНАМИКИ
И КИНЕТИКИ**

ФИЗТЕХОВСКИЙ УЧЕБНИК

И. Ф. ЩЕГОЛЕВ

**ЭЛЕМЕНТЫ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ
МЕХАНИКИ,
ТЕРМОДИНАМИКИ
и КИНЕТИКИ**

Второе, исправленное издание



ДОЛГОПРУДНЫЙ
2008

УДК 536(075.8)

ББК 22.317

Щ32

Щеголев И. Ф.

Щ32 Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики : учебное пособие / И. Ф. Щеголев. — 2-е изд., испр. — Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2008. — 208 с.

ISBN 978-5-91559-006-8

Учебное пособие по основам классической статистической физики и термодинамики, созданное известным физиком-экспериментатором. Нестандартное построение делает компактную книгу углубленным дополнением к обычному курсу общей физики. Методически сложные вопросы изложены оригинально и ясно, а задачи взяты из реальной физики.

Основное внимание уделено связи микроскопических состояний и макроскопических параметров, последовательному введению равновесных статистических распределений, предпосылкам перехода к учету квантовых эффектов, а также фазовым превращениям и процессам переноса.

Для студентов и преподавателей физических и химических факультетов, а также технических университетов.

ББК 22.317
УДК 536(075.8)

ISBN 978-5-91559-006-8

© 2008, наследники

© 2008, ООО Издательский Дом «Интеллект», оригинал-макет, оформление

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
-----------------------	---

Часть I

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Глава 1. Основные факты, идеи и представления . . .	8
§ 1. Макроскопические параметры и макроскопические состояния	8
§ 2. Микроскопические состояния и гипотеза о молекулярном хаосе	12
§ 3. Термодинамическое равновесие и необратимость с микроскопической точки зрения . . .	16
§ 4. Основные свойства случайных событий	21
§ 5. Случайные величины	25
Дополнение. Примеры вычисления вероятностей	27
Задачи к гл. 1	29
Глава 2. Некоторые детали и иллюстрации	32
§ 1. Атомы и молекулы	32
§ 2. Средняя скорость и средняя энергия теплового движения	35
§ 3. Флуктуации и шумы	39
Задачи к гл. 2	46
Глава 3. Энтропия	49
§ 1. Статистический вес и энтропия	49
§ 2. Энтропия равновесного состояния идеального газа	52
§ 3. Газ Ван-дер-Ваальса	57
§ 4. Простейшая модель твердого тела	59
§ 5. Распределение энергии по различным независимым «резервуарам»	62
Задачи к гл. 3	66



Часть II ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Глава 4.	Температура и давление	69
§ 1.	Теплота и температура	69
§ 2.	Связь между температурой и энергией теплового движения	74
§ 3.	Отрицательные абсолютные температуры	75
§ 4.	Работа и давление	77
§ 5.	Уравнения состояния	80
§ 6.	Измерение температуры	84
Дополнение. Спиновые системы		87
Задачи к гл. 4		93
Глава 5.	Тепловые процессы	95
§ 1.	Обратимые и необратимые процессы	95
§ 2.	Процессы равновесные и неравновесные	98
§ 3.	Первый закон термодинамики	99
§ 4.	Графическое изображение равновесных состояний и равновесных процессов	102
§ 5.	Тепловые машины	106
Задачи к гл. 5		114
Глава 6.	Равновесие фаз и фазовые превращения	117
§ 1.	Равновесие в системе твердое тело—пар	117
§ 2.	Тройная точка и критическая точка	120
§ 3.	Полиморфные превращения	123
§ 4.	Условие равновесия и уравнение Клапейрона—Клаузиуса	124
§ 5.	Эффекты перегрева и переохлаждения	128
§ 6.	Теория Ван-дер-Ваальса	133
Задачи к гл. 6		138

Часть III ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И КИНЕТИКИ

Глава 7.	Равновесное статистическое распределение	142
§ 1.	Каноническое распределение	142
§ 2.	Статистическая сумма	145
§ 3.	Статсумма и внутренняя энергия	150



§ 4. Статсумма и статвес	151
§ 5. Распределение Максвелла	153
§ 6. Распределение Больцмана	156
Задачи к гл. 7	157
Глава 8. Квантовая теплоемкость	161
§ 1. Определение и простейшие свойства теплоемкостей	161
§ 2. Измерение теплоемкости	165
§ 3. Теплоемкость твердого тела и крах классической физики	167
§ 4. Одноатомные газы	173
§ 5. Теплоемкость вырожденного электронного газа	175
§ 6. Двухатомные газы	177
Задача к гл. 8	180
Глава 9. Процессы переноса	180
§ 1. Диффузионные потоки	180
§ 2. Кинетические коэффициенты	182
§ 3. Распределение частиц по скоростям в неравновесном газе	185
§ 4. Кинетические коэффициенты газов	189
§ 5. Диффузия как процесс случайного блуждания	195
§ 6. Диффузия и подвижность	201
Задачи к гл. 9	203

ПРЕДИСЛОВИЕ

Перед вами книга, написанная академиком И. Ф. Щеголевым на основе курса лекций, которые он читал в Московском физико-техническом институте. Эти лекции собирали толпы студентов. Академик И. Ф. Щеголев был прекрасным педагогом и выдающимся физиком-экспериментатором.

Термодинамика и статистическая физика вслед за механикой давно уже стали основой современного физического мировоззрения, а их научная база исчерпывающим образом сформирована почти 200 лет назад. Во всем мире, однако, продолжают появляться учебники и монографии на эту, казалось бы ясную до конца, тему.

Дело в том, что статфизика и термодинамика всегда были наиболее трудными разделами для изучения студентами во всех странах. Основанная на фундаментальных законах природы, оснащенная изощренным математическим аппаратом, оперирующая абстрактными категориями и применениями к громадному числу разнообразных явлений природы, эта наука требует особого мастерства от преподавателя, который как мастер, создающий изящную скульптуру из камня, должен отсеять все лишнее.

Книга И. Ф. Щеголева — это учебник «физика для физиков», точнее, для будущих физиков-экспериментаторов. На первом месте — физический смысл, понимание сути предмета. Автору удалось найти удачные пропорции между формальной строгостью, дедуктивностью изложения и физической простотой и ясностью. Математический аппарат привлекается в ограниченной мере и только там, где он действительно необходим. В отличие от большинства известных курсов термодинамики, книга И. Ф. Щеголева не перегружена примерами энергетических применений, основного поля применений термодинамики в технике. Эти разделы — циклы, свойства рабочих тел, тепло-массоперенос и т. п. — более важны для студентов-теплофизиков, которые должны обратиться к другим учебникам. Каждый



раздел этой книги завершается интересными физическими задачами, позволяющими сделать изложенный материал активным инструментом в научной работе. Большинство из этих задач взято из научной практики автора, искусного экспериментатора-твердотельщика.

Несмотря на сугубую сложность предмета, книга написана четко и увлекательно. Все ее элементы компактны и логически связаны. Я бы посоветовал читателю прочесть ее с начала до конца не отрываясь и только после этого обратиться к более конкретным монографиям. Этот учебник — хорошее введение в термодинамику и статистическую физику, полезное не только студентам и аспирантам, но и всем физикам, которые захотят вспомнить эти важнейшие разделы науки.

6 апреля 1996 года
Черноголовка

В. Фортюв

Жизнь — без начала и конца.
Нас всех подстерегает случай.

А. Блок

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ФАКТЫ, ИДЕИ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

§ 1. Макроскопические параметры и макроскопические состояния

1. Статистическая физика — наука о самых общих свойствах *макроскопических объектов*, т. е. таких объектов, которые составлены из множества микроскопических частиц. Этими частицами могут быть, например, атомы или молекулы, и тогда мы имеем дело с неметаллическими твердыми телами, жидкостями или газами. Ими могут быть электроны и ионы, составляющие плазму, или электроны и ионы, образующие металл. Свет, рассматриваемый как совокупность фотонов, или ядерная материя, рассматриваемая как совокупность нуклонов, тоже являются макроскопическими объектами и подлежат изучению методами статистической физики.

Различные макроскопические объекты могут состоять, таким образом, из частиц совершенно различной природы и обладать различными свойствами. Опыт показывает, однако, что в их поведении существует целый ряд общих черт. Это и позволяет изучать их единым методом. Мы познакомимся сейчас с этими общими свойствами макроскопических систем и заодно введем несколько простейших понятий и определений.

Прежде всего все макроскопические объекты способны принимать участие в тепловых процессах и, стало быть, обладают общим свойством иметь определенную *температуру*. Правда, мы с вами еще не знаем точно, что такое температура. Мы поймем это чуть позже. Пока нам достаточно просто знать, что «такое» существует, что кипящая вода горячее тающего льда.

Температура дает нам пример того, что называют *макроскопической величиной* или *макроскопическим параметром*. В отличие от микроскопических величин, которые относятся к отдельным частицам, макроскопические величины характеризуют



всю систему в целом или ее макроскопические же части. Например, энергия одной частицы есть микроскопическая величина. Суммарная же энергия всех частиц системы есть макроскопическая величина, называемая ее *внутренней энергией*. Другими общими для всех объектов макроскопическими параметрами являются число частиц в системе, ее объем, давление, создаваемое частицами, и т. д. К макроскопическим величинам относятся также такие параметры, описывающие реакцию системы на внешнее воздействие, как коэффициент теплового расширения, теплоемкость и многие другие.

Совокупность макроскопических величин, характеризующих систему, есть индикатор ее *макроскопического состояния*. Само это понятие — «состояние» — является в физике первичным, и ему невозможно дать *словесного* определения. В разных ситуациях мы вкладываем в это понятие различное содержание. Но можно описать состояние количественно, задавая определенные значения тех физических величин, которые характеризуют свойства объекта. Самое существенное при этом — понять, *какие* величины необходимы для такого описания. Но это уже вопрос к эксперименту, т. е. в конечном счете к нашим органам чувств.

Таким образом, чтобы задать макроскопическое состояние, нужно зафиксировать значения относящихся к системе макроскопических параметров. Существенно, что при этом нет нужды заботиться о задании всех мыслимых макроскопических величин. Оказывается, достаточно зафиксировать только часть из них, сколько именно — зависит от того, что за состояние мы хотим задать. А остальные тогда сами примут значения, характерные для этого состояния. Если мы зададим, например, объем, число частиц и температуру газа, все остальные его характеристики: давление, внутренняя энергия, теплоемкость и т. д. рано или поздно примут вполне определенные значения.

Это значит, иными словами, что между различными макроскопическими величинами существуют функциональные связи, изучение которых — экспериментальное и теоретическое — составляет одну из задач статистической физики.

2. Важным общим свойством макроскопических систем является то, что их состояния могут меняться не только под действием внешних причин, но и самопроизвольно. Например, капля чернил в стакане воды постепенно расплывается, температура различных частей неоднородно нагретого тела



постепенно выравнивается, а движение жидкости в сосуде, возникшее после перемешивания, со временем прекращается. И все это без каких-либо усилий со стороны.

Это дает основание разделить все макроскопические состояния на два качественно различных класса — *равновесные* и *неравновесные*. Первые называют еще состояниями термодинамического равновесия.

Состояние является равновесным, если его можно изменить, только воздействуя на систему извне. Состояние является неравновесным, если оно изменяется, кроме того, и самопроизвольно. Для изолированной системы эти состояния различаются тем, что равновесное остается неизменным, пока система изолирована, а неравновесное со временем изменяется. Что же касается неизолированных систем, то их равновесное состояние может меняться, когда меняются внешние условия, а неравновесное — оставаться неизменным, если внешние воздействия компенсируют результат самопроизвольного изменения. Примером такого *стационарного* неравновесного состояния может служить состояние стержня, различные концы которого поддерживаются при различных температурах.

Поэтому о равновесности или неравновесности состояния неизолированных систем нельзя судить непосредственно по его временному поведению. В этом случае, чтобы выяснить, каким является состояние, нужно устранить внешние воздействия, т. е. изолировать систему от ее окружения. Если после этого в системе начнутся самопроизвольные изменения, значит, она находилась в неравновесном состоянии. Если же ничего не будет происходить, значит, состояние было равновесным. В частности, неравновесность состояния неоднородно нагретого стержня, о котором шла речь выше, проявляется в том, что если изолировать его от нагревателей, температура различных его участков начнет выравниваться.

3. Опыт показывает, что неравновесность состояния всегда связана с какой-нибудь неоднородностью системы. В частности, в приведенных в п. 2 примерах неравновесные состояния были *пространственно неоднородными*: либо по концентрации частиц, либо по скорости их направленного движения, либо по температуре. Можно себе представить и такие неравновесные состояния, которые будут пространственно однородными. Таким будет, например, состояние газа, все молекулы которого, будучи однородно распределены в пространстве, движутся



половина — вправо, половина — влево. Но здесь существует неоднородность, связанная с неравноправностью различных направлений (вверх или вниз молекулы не движутся) и т. д.

В отличие от неравновесных, равновесные состояния всегда оказываются максимально однородными. Если мысленно выделить какую-нибудь часть системы, то в равновесном состоянии все относящиеся к ней макроскопические параметры будут либо точно такими же, как и во всей системе, либо уменьшаться пропорционально уменьшению числа частиц.

Параметры первого типа называются *интенсивными*. К ним относятся, например, температура, давление и *плотность числа частиц**), т. е. число частиц, содержащихся в единице объема. Параметры второго типа называют *экстенсивными*. К ним относятся, например, внутренняя энергия, объем и само число частиц.

Между экстенсивными и интенсивными макроскопическими параметрами нет непроходимой пропасти. Величина любого экстенсивного параметра, отнесенная к одной частице, приобретает смысл интенсивной макроскопической величины. Так, средняя энергия частиц $u = E/N$, где E — полная энергия системы, а N — число частиц в ней, в отличие от истинной энергии частицы ϵ , является не микроскопической величиной, а интенсивным макроскопическим параметром. Точно так же плотность числа частиц $n = N/V$ есть просто обратная величина отнесенного к одной частице объема системы V . И так далее.

Таким образом, равновесное состояние характеризуется единственными значениями интенсивных макроскопических величин, общими для всей системы. В неравновесных же состояниях какие-то интенсивные параметры будут непременно различными в разных частях системы. И чем больше их значения отличаются друг от друга, тем более неравновесным будет состояние.

4. Далее, опыт показывает, что самопроизвольное изменение неравновесных состояний происходит направленно и необратимо. Будучи предоставлена самой себе, система никогда не переходит от одного неравновесного состояния к другому, еще более неравновесному. Наоборот, изменение происходит всегда так, что рано или поздно она оказывается в соответствующем равновесном состоянии. Капля чернил в стакане воды

*) Концентрация.



расплывается до тех пор, пока вся вода не окажется равномерно окрашенной. Температура различных частей неоднородного нагретого тела меняется до тех пор, пока не станет всюду одинаковой. И так далее.

Этот самопроизвольный и необратимый переход изолированных систем в состояние термодинамического равновесия есть, пожалуй, самое фундаментальное общее свойство всех макроскопических объектов.

Мы увидим, что, оформленное количественно, оно составляет содержание *второго закона термодинамики*.

§ 2. Микроскопические состояния и гипотеза о молекулярном хаосе

1. Попробуем теперь понять, какие общие микроскопические свойства систем многих частиц являются причиной отмеченной универсальности их поведения.

Прежде всего общим свойством всех макроскопических объектов является то, что составляющие их частицы находятся в непрерывном движении. Правда, характер этого движения и законы, которые им управляют, как будто совершенно различны в различных объектах. В газах, например, молекулы свободно движутся по всему объему, лишь относительно изредка сталкиваясь друг с другом. В твердых телах атомы, напротив, сильно связаны между собой и могут лишь слегка колебаться около положений равновесия. Еще более могучим является обменное взаимодействие между электронами в металле, но оно совсем не похоже на взаимодействие между молекулами газа или атомами твердого тела. Оказывается, однако, что существует одна общая черта, одинаково характерная для всех этих разных движений, — их хаотичность.

Чтобы понять точный смысл этого утверждения, нужно познакомиться с микроскопическим способом описания состояний макроскопических систем. Будем считать для простоты, что частицы, входящие в состав таких систем, суть материальные точки. Тогда состояние каждой частицы будет определяться заданием ее положения r и импульса p^*). А состояние системы N таких частиц будет описываться множеством $2N$ векторов

*) При этом мы знаем о частице все: где она находится сейчас и где будет в следующий момент.



$\{r_i, p_i\}$, $i=1, 2, \dots, N$. Состояние системы, описанное таким предельно подробным образом, называют *микроскопическим*.

Так как частицы движутся, их координаты и импульсы меняются, и это значит, что микроскопическое состояние системы постоянно изменяется. И хаотичность теплового движения заключается в том, что в изолированной системе на достаточно больших интервалах времени это изменение оказывается совершенно случайным. Получается, что, в каком бы микросостоянии в данный момент система ни находилась, через некоторое время она может с равной вероятностью оказаться в *любом* возможном микроскопическом состоянии. Это значит, что если подождать достаточно долго, изолированная система проведет равную долю времени во всех возможных микросостояниях.

Возможность или невозможность микросостояния определяется при этом теми внешними условиями, в которых система находится. Для изолированной системы все сводится, в сущности, к единственному требованию постоянства ее внутренней энергии: возможными (и потому равноправными) оказываются те микросостояния, которые соответствуют заданной величине внутренней энергии, а невозможными — все остальные. Сохранение же, например, нулевого значения полного импульса системы (или полного момента импульса) в системе отсчета, связанной с ее центром масс, по существу, автоматически обеспечивает хаотичность движения.

Если система не изолирована, ее возможные микросостояния могут характеризоваться разными значениями энергии и уже не будут равновероятными. Равноправие сохраняется в этом случае лишь внутри каждой группы микросостояний, характеризующихся одной и той же полной энергией.

2. Это представление о хаотичности микроскопического движения не порывает полностью с картиной упорядоченной смены микросостояний, следующей из законов механики. Предполагается, что в течение небольших интервалов времени микроскопическое движение происходит «так, как нужно», т. е. вполне упорядоченно. Но за относительно большое время, в течение которого происходит смена огромного множества микросостояний, система «забывает», где ей в точности нужно быть, и может оказаться в любом возможном микросостоянии. Правда, это микроскопически большое время с макроскопической точки зрения обычно оказывается очень малым.



Более или менее ясно, что такая хаотичность микроскопического движения, приводящая к «потере памяти» на больших интервалах времени, связана с тем, что в природе не бывает совершенно изолированных систем и, как бы мы ни старались, по-видимому, в принципе невозможно изолировать систему от всего на свете. Однако никому еще толком не удалось показать, каким образом эта хаотичность вытекает из других фундаментальных законов природы. Поэтому утверждение о хаотичности микроскопического движения нужно рассматривать как гипотезу, и возможно, что в каких-то микроскопических деталях она не совсем точна. Однако все ее макроскопические следствия оказываются в прекрасном согласии с экспериментальными фактами. Мы будем называть эту гипотезу гипотезой о *молекулярном хаосе*.

3. Конечно, не для всякой большой механической системы справедливо утверждение о хаотическом характере движения составляющих ее частей. Больцман говорил, что нелепо применять статистику к швейной машине. Гипотеза о молекулярном хаосе прекрасно описывает поведение таких систем, отдельные части которых или, как говорят, *подсистемы* имеют возможность изменять свое состояние практически независимо друг от друга. Это значит, что взаимодействие между подсистемами должно быть в каком-то смысле невелико.

Этими почти независимыми подсистемами могут быть, например, отдельные частицы. Тогда мы имеем дело с обычным газом. В твердых телах независимыми являются не сами атомы, которые сильно связаны друг с другом, а их колебания около положений равновесия. В более сложных ситуациях приходится прибегать к более изощренным представлениям, чтобы выделить независимо движущиеся части макроскопических систем. Но если гипотеза о молекулярном хаосе работает, такие почти независимые подсистемы непременно должны существовать.

4. Как же соотносятся между собой микроскопическое и макроскопическое описания?

Зная координаты и импульсы частиц, мы можем вычислить значение любой механической величины, имеющей смысл для данного микросостояния. Разделив, например, квадрат импульса частицы на ее удвоенную массу, мы получим величину ее кинетической энергии. Просуммировав зависящие от положения частиц силы их взаимодействия с мембраной манометра



и отнеся полученную силу к единице площади, найдем величину давления. Мы можем найти полную энергию какой-то группы частиц, сложив их кинетические энергии с потенциальной энергией их взаимодействия, определяемой их взаимным расположением*). Пересчитав частицы, находящиеся в небольшом объеме в окрестности интересующей нас точки, определим плотность числа частиц в этой точке. И так далее.

Полученные таким образом числа будут меняться вместе с изменением микросостояния, т. е. очень быстро. Их называют поэтому *мгновенными значениями* соответствующих величин: мгновенным значением энергии, давления, плотности и т. д.

Эти мгновенные значения невозможно измерить с помощью макроскопических приборов, потому что все макроскопические приборы, включая наши органы чувств, с микроскопической точки зрения очень грубы и инерционны. Они реагируют лишь на суммарный эффект от воздействия огромного числа частиц и требуют для формирования своих показаний определенного времени, очень большого по сравнению с характерными временами микроскопических движений, например временем между двумя последовательными соударениями молекул газа. Что же мы измеряем с помощью макроскопических приборов?

Мембрана манометра, например, практически никак не прореагирует на удар одной молекулы газа, а амперметр — на прохождение через него одного электрона. Как схематически показано на рис. 1.1, после включения того или иного прибора в момент времени t_1 отклонение его стрелки,

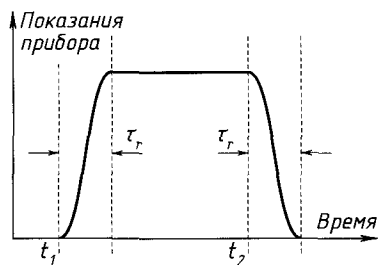


Рис. 1.1

которое после градуировки определит нам значение измеряемой величины, установится, грубо говоря, лишь по истечении характерного для данного прибора времени релаксации τ_r . Точно так же после выключения прибора в момент времени t_2 долж-

*) Обратите внимание на характерную деталь нашей философии: мы считаем, что о природе частиц нам известно все, и поэтому мы знаем, в частности, законы их взаимодействия друг с другом и с другими объектами. Лишь координаты и импульсы частиц меняются хаотично, а остальное строго предопределено этими координатами и импульсами.



но пройти опять время порядка τ_r , чтобы его показания стали нулевыми.

Это значит, что показания прибора в данный момент определяются теми воздействиями, которые оказывались на него в течение предшествующего интервала времени порядка τ_r . И только этими воздействиями. В самом деле, отклонение стрелки в интервале времени между $t_1 + \tau_r$ и t_2 никак не ощущает того, что при $t < t_1$ прибор не был включен. А его нулевые показания при $t > t_2 + \tau_r$ не ощущают того, что до момента t_2 он работал.

Таким образом, измеряемая макроскопическим прибором величина, т. е. значение макроскопического параметра, характеризует целое множество микросостояний: то, которое успевает смениться за время порядка τ_r . Его можно рассматривать поэтому как сумму значений соответствующей мгновенной величины по этому множеству микросостояний либо — что в сущности то же самое, поскольку само конкретное число определяется лишь градуировкой прибора, — как значение этой мгновенной величины, усредненное по данному множеству микросостояний.

§ 3. Термодинамическое равновесие и необратимость с микроскопической точки зрения

1. Опыт показывает, что макроскопические состояния могут долго оставаться неизменными. Равновесное состояние, как мы говорили, вообще не меняется, пока система изолирована. Почему же случайные микроскопические движения не нарушают однородности равновесного состояния? Почему молекулы газа, например, не сбиваются в кучу, хотя никто им, кажется, этого не запрещает? Почему лежащий на земле камень не подпрыгивает вдруг вверх из-за того, что все его молекулы начали двигаться в одну сторону?

Ответ на эти вопросы был найден Больцманом. Конечно, определенную роль тут играет инерционность макроскопических приборов, о которой шла речь в предыдущем параграфе. Она приводит к тому, что измеряемые, видимые параметры макроскопических объектов являются суммарными, усредненными характеристиками целого множества микросостояний.

Однако неизменность макроскопических параметров может сохраняться на интервалах времени, много больших, чем времени релаксации макроскопических приборов. Это значит, что



не очень отличаются друг от друга и усредненные характеристики разных множеств микросостояний, проходимых системой за то же время релаксации, но в разные моменты. Почему же?

Оказывается, дело заключается в том, что у системы, состоящей из множества независимых подсистем, подавляющая часть микросостояний из числа возможных в данных условиях (практически все!) соответствует однородному или почти однородному «распределению» макроскопических величин по различным частям системы, по различным возможным движениям и т. д., т. е. соответствует тому, что мы принимаем за равновесное макроскопическое состояние. Доля же таких микросостояний, в которых однородность системы заметно разрушается, ничтожно мала. А поскольку все микросостояния изолированной системы равноправны и встречаются в процессе движения одинаково часто, подавляющую долю времени система и должна выглядеть однородной или почти однородной.

2. Давайте разберемся в больцмановских аргументах подробнее. Прежде всего некоторых пояснений требуют разговоры о числе микросостояний. Дело в том, что и координаты, и импульсы частиц, которые с точки зрения классической механики определяют микросостояние системы, меняются непрерывным образом. Поэтому с этой точки зрения множество микросостояний несчетно, и говорить об их числе бессмысленно.

Вообще говоря, это не является препятствием для того, чтобы ввести подходящую числовую меру этого множества, что-то вроде его «объема», и рассматривать не число, а объем множества микросостояний. Так же как мы говорим о длине отрезка или площади фигуры, не смущаясь тем, что они содержат несчетное множество точек. Именно так и поступали в свое время основатели статистической физики.

Но в действительности дело обстоит проще. В главе 8 мы увидим, что классические представления не совсем точны и множество микросостояний макроскопических объектов, хоть и очень велико, тем не менее конечно. Поэтому можно говорить об их числе в буквальном смысле слова.

Это число \bar{G} определяется теми макроскопическими условиями, в которых находится система. Достаточно, например, задать объем, внутреннюю энергию и число частиц газа, чтобы полностью определить набор его возможных микросостояний. В самом деле, задавая объем, мы определяем множество возможных положений частиц. Задавая внутреннюю энергию, ограничива-



ем возможные значения их импульсов. А беря определенное число частиц, получаем в качестве микросостояний всей системы определенные комбинации состояний этих частиц. Так, если одна частица имеет в данных условиях, например, 10 состояний, то у «газа», состоящего из двух независимых частиц, будет 100 состояний, поскольку каждое из десяти состояний одной частицы можно скомбинировать с десятью состояниями другой*).

И те же три параметра — объем, внутренняя энергия и число частиц — определяют набор возможных микросостояний многих других макроскопических объектов. Опираясь на этот факт, можно уже доказать больцмановский тезис о том, что однородному макроскопическому состоянию соответствует максимальное число микросостояний системы и что это число катастрофически падает при малейшем отклонении от однородности.

Начнем для простоты с того, что разобьем систему всего на две части, одинаковые по объему и числу частиц, и посмотрим, как будет зависеть число ее возможных микросостояний от распределения по этим частям внутренней энергии E . Обозначим $E/2$ через \bar{E} и предположим, что внутренняя энергия одной части $E_1 = \bar{E} + x$, а другой — $E_2 = \bar{E} - x$, где x может иметь любое значение от $-E/2$ до $+E/2$. Мы предполагаем, таким образом, что одинаковые во всем остальном части системы имеют разные полные энергии.

Ввиду независимости частей число микросостояний всей системы $\tilde{G}(E; x)$ будет равно произведению чисел $\tilde{G}(\bar{E} + x)$ и $\tilde{G}(\bar{E} - x)$ возможных микросостояний каждой из частей: $\tilde{G}(E; x) = \tilde{G}(\bar{E} + x)\tilde{G}(\bar{E} - x)$. (Ясно, что $\tilde{G}(E; x)$ — это лишь часть всех возможных микросостояний системы, соответствующая такой ситуации, когда одна ее половина имеет энергию $\bar{E} + x$, а другая — $\bar{E} - x$. Число же всех возможных микросостояний системы при заданных значениях E, N, V можно получить, если исхитриться просуммировать $\tilde{G}(E; x)$ по всем возможным x).

В свою очередь, если в каждой части содержится N подсистем, то $\tilde{G}(\bar{E} \pm x) = (\tilde{g}[(\bar{E} \pm x)/N])^N$, где \tilde{g} — число возможных микросостояний каждой подсистемы, а $(\bar{E} \pm x)/N$ — их средние энергии в одной или другой половинах системы, определяющие величину \tilde{g} . Принимая, что энергии всех подсистем в пределах

*) Каждое — с каждым. В этом и состоит независимость движений.

каждой половины системы одинаковы и равны своему среднему значению, мы полагаем тем самым, что внутри себя эти половины совершенно однородны. Нас интересует лишь, что произойдет, когда их суммарные энергии будут неодинаковыми.

При $x \ll \bar{E}$ мы можем записать, что

$$\tilde{g}\left(\frac{\bar{E} \pm x}{N}\right) \simeq \tilde{g}(u) \pm \tilde{g}'(u) \left(\frac{x}{N}\right),$$

где $u = \bar{E}/N$ — средняя равновесная энергия подсистемы, а $\tilde{g}'(u) = d\tilde{g}/du$. Отсюда

$$\tilde{g}\left(\frac{\bar{E}+x}{N}\right) \tilde{g}\left(\frac{\bar{E}-x}{N}\right) \simeq \tilde{g}^2 - \tilde{g}'^2 \left(\frac{x}{N}\right)^2.$$

Теперь, представляя N в виде \bar{E}/u и обозначая не зависящую от числа подсистем безразмерную комбинацию $\tilde{g}'(u)/\tilde{g}$ через c , получим

$$\tilde{G}(E; x) \simeq \tilde{g}^{2N} (1 - x^2 c^2 / \bar{E}^2)^N.$$

Легко видеть, что $\tilde{G}(E; x)$ будет максимальным при $x=0$, т. е. при однородном распределении энергии по двум частям системы, и что максимум этот будет чрезвычайно острым. В самом деле, воспользовавшись приближением $\ln(1+x) \simeq x$, годным при $x \ll 1$, получим

$$\ln \tilde{G}(E; x) \simeq \text{const} + N \ln(1 - x^2 c^2 / \bar{E}^2) \simeq \text{const} - N x^2 c^2 / \bar{E}^2.$$

Отсюда

$$\tilde{G}(E; x) \propto \exp(-N x^2 c^2 / \bar{E}^2). \quad (1.1)$$

Видно, что число микросостояний системы, соответствующее неоднородному распределению энергии по двум ее половинам, падает в e раз уже при $x = \frac{\bar{E}}{c\sqrt{N}} \ll \bar{E}$ при $N \gg 1$. И становится совсем ничтожным при сколько-нибудь заметных по сравнению с \bar{E} отклонениях x от нуля. Теперь, если угодно, можно разделить каждую половину системы еще на две части, а потом еще и еще и убедиться в конце концов в полной равноправности всех подсистем.

Итак, таких микросостояний, в которых замкнутая система выглядит неоднородной, очень мало, а макроскопические приборы довольно инерционны. Поэтому, если даже такое состояние иногда и осуществится, макроскопический прибор не



успеет на это как следует отреагировать. Вот почему никогда не будет возможности наблюдать, как большие отклонения от равновесия возникают «сами собой».

Малые же отклонения, вообще говоря, можно заметить. Только для этого нужно предпринять специальные усилия: сильно увеличить чувствительность приборов и уменьшить их инерционность, чтобы они успевали замечать незначительные кратковременные изменения макроскопических величин. Тогда мы увидим, что даже в состоянии термодинамического равновесия эти величины не остаются все время строго неизменными, а слегка «пляшут» около своих равновесных значений. Такие случайные колебания называют *флуктуациями*. Их существование — сильнейший довод в пользу Больцмановской трактовки состояния термодинамического равновесия.

3. С этой точки зрения неравновесное состояние есть не что иное, как гигантская специально приготовленная флуктуация. Оно возникает, например, когда мы быстро меняем внешние условия и делаем тем самым возможными такие микросостояния, которые раньше были запрещены. Или когда мы, наоборот, тем или иным способом на какое-то время выключаем из игры подавляющую часть возможных микросостояний, после чего система начинает выглядеть неоднородной.

Когда мы капаем, например, каплю чернил в стакан воды, мы фиксируем в начальный момент положения молекул красителя в очень ограниченной области доступного им пространства. Такому макроскопическому состоянию системы соответствует очень малое число ее микросостояний по сравнению с полным их числом, возможным в данном случае. Поэтому само собой оно никогда бы не возникло.

И то же самое происходит, когда мы искусственно задаем в разных частях системы разные значения относящихся к ней интенсивных макроскопических величин, например, разную температуру или разную плотность числа частиц.

Через некоторое время после таких операций система, если она предоставлена самой себе, может с равной вероятностью оказаться в любом из возможных микросостояний. Но почти все из них будут соответствовать однородному равновесному состоянию. Например, равномерному распределению чернил по стакану. Это и означает, что система почти наверняка перейдет в состояние термодинамического равновесия. «Почти наверняка» означает: с точностью до флуктуаций.



Такова бoльцмановская интерпретация природы неравновесных состояний и механизма их самопроизвольного и необратимого перехода в состояние термодинамического равновесия.

4. Мы можем понять теперь механизм установления тех функциональных связей между различными макроскопическими величинами, о существовании которых говорилось в § 1 настоящей главы. Мы видим, что эти связи носят статистический характер. Когда мы задаем какую-то часть макроскопических параметров, то тем самым мы определяем только множество возможных микросостояний системы. Другие макроскопические величины при этом не задаются. Они устанавливаются «сами собой» на уровне таких значений, которым соответствует подавляющее число этих возможных микросостояний. Устанавливаются с точностью до флуктуаций.

§ 4. Основные свойства случайных событий

1. Случайный характер теплового движения в макроскопических системах приводит к тому, что микроскопическое описание их поведения приобретает статистический, вероятностный характер. Нам нужно поэтому познакомиться с основными свойствами случайных событий и со способами их описания.

В физике представление о случайности возникает при анализе вопроса о том, насколько полно будущее состояние системы определяется ее прошлым. Нетрудно указать много простых физических объектов, будущие состояния которых практически однозначно определяются начальными условиями. Но существуют и такие системы, у которых сколько-нибудь однозначная связь между начальным и конечным состояниями с очевидностью отсутствует.

Обычные примеры таких систем — различные игральные автоматы, которые устроены так, что очень малая и в других отношениях совершенно несущественная неточность в воспроизведении начальных условий приводит к заметно различным конечным результатам. К этому же типу объектов относятся и интересующие нас макроскопические системы, которые могут с течением времени перейти в любое возможное микросостояние вне зависимости от того, каким оно было вначале.

Опыт показывает, что в этом случае связь между прошлым и будущим, по крайней мере, для тех объектов, с которыми



имеет дело физика, приобретает *вероятностный характер*. Это значит, что если провести N наблюдений, каждый раз возвращая систему в начальное состояние, и поинтересоваться числом n случаев появления данного конечного состояния, можно увидеть, что отношение $\nu = n/N$, т. е. *частота* появления этого конечного состояния при увеличении N постепенно утрачивает свой случайный характер и стремится к вполне определенному пределу.

На рис. 1.2 показано, например, как ведет себя частота выпадения герба при увеличении числа бросаний пятикопеечной монеты. Из этого рисунка, на котором различными значками изображены результаты двух серий экспериментов по 100 бросаний в каждой, видно, что, хотя при любом N значение частоты ν в принципе остается случайным, меняясь от одной серии к другой, размах этих случайных колебаний уменьшается по мере роста N .

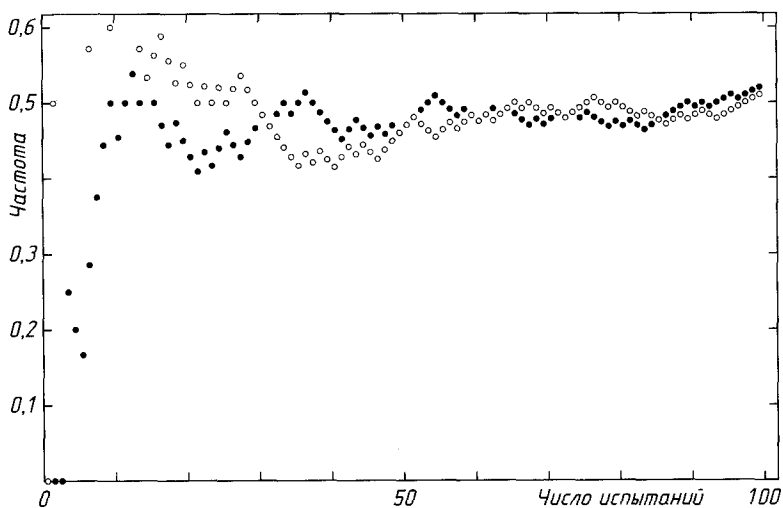


Рис. 1.2

Это предельное значение частоты принимают за меру *вероятности* появления данного состояния в заданных условиях. Мы перечислим сейчас простейшие свойства вероятностей, которые вытекают из соответствующих свойств предельных частот. При этом опыты, проводимые при одинаковых условиях,



мы будем называть, как это принято в теории вероятностей, *испытаниями*, а факт появления данного состояния — *событием*.

1°. Если все испытания приводят к одному и тому же конечному состоянию, то это состояние является достоверным. Поэтому вероятность достоверного события равна единице.

2°. Если какое-нибудь состояние, наоборот, никогда не возникает, то оно невозможно. Поэтому вероятность невозможного события равна нулю.

3°. Если в серии из N испытаний состояние i появляется n_i раз, а состояние k — n_k раз и если состояния i и k являются *взаимно исключающими*, т. е. никогда не реализуются одновременно, то частота появления либо одного, либо другого из этих состояний, не важно, какого именно, будет $(n_i + n_k)/N$. Это формулируют так: вероятность суммы взаимно исключающих событий равна сумме их вероятностей.

В этой формулировке введено важное понятие *суммы* или *объединения событий*. Такое *составное событие* реализуется всякий раз, когда реализуется либо состояние i , либо состояние k , либо еще какое-нибудь состояние, входящее в рассматриваемое объединение. В том же смысле можно говорить и о *составном состоянии* $i+k+\dots$.

Различные микросостояния системы являются, очевидно, простыми и взаимно исключающими. Более того, они образуют *полный набор* взаимно исключающих состояний в том смысле, что исчерпывают все возможные ситуации. Макроскопические же состояния являются составными: мы говорили в § 3 настоящей главы, что каждому из них соответствует целое множество различных микросостояний и, попадая в любое из микросостояний этого множества, система тем самым попадает в данное макроскопическое состояние.

Составные состояния не обязаны быть взаимно исключающими. Если два из них содержат в своем составе одно и то же простое состояние, они будут одновременно реализовываться всякий раз, когда реализуется это простое состояние. Но для всякой системы можно построить, конечно, и такие наборы составных состояний, которые будут полными и взаимно исключающими.

4°. Так как система должна непременно находиться в каком-то одном из взаимно исключающих состояний полного набора, не важно, простых или составных, то из свойств 1° и 3° вытекает: сумма вероятностей полного набора взаимно ис-



ключающих событий равна единице. Это свойство называют еще *условием нормировки*.

5°. Если у нас есть две независимые системы и мы интересуемся вероятностью того, что одна из них окажется в состоянии i , а другая *при этом* — в состоянии k , то нам нужно будет провести N испытаний, пуская в ход каждый раз обе системы, и подсчитать соответствующее число случаев. Если опыт со второй системой проводить после того, как проведен соответствующий опыт с первой системой (это, конечно, не повлияет на результат, так как системы независимы), то в действительности нам нужно будет пускать в ход вторую систему только n_i раз, когда первая система окажется в состоянии i . Из этого числа опытов со второй системой состояние k будет получаться, очевидно, $\nu_k \cdot n_i$ раз, где ν_k — частота его появления. Таким образом, в серии N испытаний мы получим $\nu_k \cdot n_i$ случаев совместного появления состояний i и k . Поэтому частота появления этого события есть $\nu_k \cdot n_i / N = \nu_k \cdot \nu_i$. Это формулируют так: вероятность произведения независимых случайных событий равна произведению их вероятностей.

Когда системы не являются независимыми, появление какого-то состояния одной из них влияет на вероятность появления состояний второй. Поэтому для них такого простого правила умножения вероятностей не существует.

2. В современной математической теории свойства вероятностей вводятся аксиоматически*), а вывод о существовании предельных частот, сколько угодно близких к вероятности, получается уже как следствие этих аксиом и носит название *закона больших чисел*.

Нужно понимать, однако, что в действительности причинно-следственное соотношение между этими двумя понятиями — вероятностью и предельной частотой — скорее все же обратное. Устойчивость частоты появления случайного события при многократных испытаниях есть основная эмпирическая закономерность, в силу которой только и становится возможным само вероятностное описание. А свойства вероятности являются отражением соответствующих свойств предельных частот и вовсе не так самоочевидны, как могло бы показаться на первый взгляд. В природе существуют, например, такие случайные явления — они разыгрываются в микромире, — вероятности

*) Оказывается, достаточно постулировать свойства 3° и 4°.

которых не подчиняются «совершенно очевидной» аксиоме сложения 3°. Здесь бывает так, что вероятность суммы взаимно исключающих событий не равна сумме их вероятностей.

Указанные свойства позволяют вычислять вероятности различных составных событий по известным вероятностям тех событий (простых или составных, не важно), из которых они составлены. Эта техника иллюстрируется в дополнении.

§ 5. Случайные величины

1. Пусть x, y, z, \dots — какие-то величины, связанные с состояниями системы. Например, мгновенные значения макроскопических параметров, связанные с микроскопическими состояниями, или их измеряемые усредненные значения, связанные с макроскопическими состояниями. Пусть в состоянии i эти величины принимают значения x_i, y_i, z_i, \dots . Случайный характер появления состояний приводит к тому, что x, y, z, \dots становятся *случайными величинами*. Вероятность появления данного значения случайной величины равна вероятности появления соответствующего состояния.

2. *Средним значением* случайной величины x в серии из N испытаний называют величину

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_1^N x_k, \quad (1.2)$$

где x_k — значение, которое x принимает в k -м испытании. Ввиду случайности этих значений величина \bar{x} , вообще говоря, тоже случайна. Однако существование устойчивых предельных частот приводит к тому, что при $N \rightarrow \infty$ эта случайность перестает проявляться.

В самом деле, если число испытаний N много больше, чем число M различных состояний системы, то среди величин x_k в сумме (1.2) будет много одинаковых: данное значение x_k будет появляться столько раз, сколько раз появляется состояние k . Поэтому сумму (1.2) можно записать так:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_1^M n_i x_i, \quad (1.3)$$

где n_i — число появлений i -го состояния в серии N испытаний, и суммировать нужно теперь по всем состояниям. При



$N \rightarrow \infty$ частота n_i/N стремится к вероятности w_i появления данного состояния, поэтому среднее значение x будет стремиться к определенному пределу

$$\langle x \rangle = \sum_1^M w_i x_i, \quad (1.4)$$

который в математической теории называют *математическим ожиданием* случайной величины x .

В физике, однако, этот термин не получил широкого распространения, и там, где это не приводит к недоразумениям, оба числа, (1.3) и (1.4), обычно называют средним значением случайной величины x . А оба символа, черту над знаком случайной величины и угловые скобки, используют как символ усреднения.

Из определения (1.2) очевидно, что среднее значение суммы случайных величин равно сумме их средних значений. А среднее значение случайной величины вида ax , где a — постоянная, равно $a \cdot \langle x \rangle$.

Взаимно независимыми называют случайные величины, относящиеся к взаимно независимым системам. Пусть x — случайная величина, относящаяся к одной из таких систем, а y — случайная величина, относящаяся к другой системе. Их произведение будет случайной величиной, которая принимает значение $x_i y_k$ в испытании, в котором одновременно появляются состояние i первой системы и состояние k второй. Если системы независимы, то по свойству 5° вероятность такого события $w_{ik} = w_i \cdot w_k$, где w_i — вероятность появления i -го состояния первой системы, а w_k — вероятность появления k -го состояния второй. Хотя и значения случайной величины $x \cdot y$, и соответствующие вероятности зависят теперь от двух индексов, ничто не мешает нам использовать формулу (1.4) и получить:

$$\langle x \cdot y \rangle = \sum_i \sum_k x_i y_k w_{ik} = \sum_i x_i w_i \sum_k y_k w_k = \langle x \rangle \cdot \langle y \rangle. \quad (1.5)$$

Обобщение на произвольное число сомножителей очевидно. Мы доказали, таким образом, что среднее значение произведения взаимно независимых случайных величин равно произведению их средних.

Если обе величины, x и y , относятся к одной и той же системе, они не могут быть независимыми, потому что появление значения x_i автоматически приводит к значению y_i . В этом слу-

чае формула (1.5) не имеет места. В частности,

$$\langle x^2 \rangle \neq \langle x \rangle^2.$$

3. Дисперсией $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ случайной величины x называют средний квадрат ее отклонения от среднего:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle. \quad (1.6)$$

Дисперсия является удобной количественной мерой степени разброса значений случайной величины. В соответствии с формулой (1.4) формулу (1.6) можно записать в виде

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_1^M (x_i - \langle x \rangle)^2 w_i. \quad (1.7)$$

Раскрыв в этом выражении скобки, получим полезную формулу:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (1.8)$$

В заключение — пара свойств дисперсии. Нетрудно убедиться, во-первых, что если случайные величины x и y связаны линейным соотношением $y = a \cdot x$, где a — постоянная, то

$$\langle (\Delta y)^2 \rangle = a^2 \langle (\Delta x)^2 \rangle. \quad (1.9)$$

Далее, дисперсия суммы или разности взаимно независимых случайных величин равна *сумме* их дисперсий. В самом деле, используя вышеприведенные определения и свойства, получим

$$\begin{aligned} \langle [\Delta(x \pm y)]^2 \rangle &= \langle [(x \pm y) - (\langle x \rangle \pm \langle y \rangle)]^2 \rangle = \langle [(x - \langle x \rangle) \pm (y - \langle y \rangle)]^2 \rangle = \\ &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \pm 2 \langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle + \langle (y - \langle y \rangle)^2 \rangle. \end{aligned}$$

И, поскольку для независимых x и y

$$\langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle = \langle x - \langle x \rangle \rangle \langle y - \langle y \rangle \rangle = 0,$$

получаем

$$\langle [\Delta(x \pm y)]^2 \rangle = \langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle. \quad (1.10)$$

Это соотношение легко обобщается на случай произвольного числа слагаемых.

Дополнение. Примеры вычисления вероятностей

1. Рассмотрим сначала в качестве системы, совершающей случайное движение, отдельную молекулу газа. Выделим из полного объема газа V какую-то часть v и будем



говорить о двух (составных) взаимно исключающих состояниях частицы, в первом из которых она находится в пределах объема v , а во втором — в пределах остальной части сосуда $V-v$. Поскольку полная энергия газа не зависит от положения молекул, все их положения в соответствии с гипотезой о молекулярном хаосе должны быть равновероятными. Это значит, что вероятность p того, что данная молекула будет находиться в пределах объема v , должна быть пропорциональна его величине: $p=Cv$. Условие нормировки 4° тогда дает $Cv+C(V-v)=1$. Отсюда $C=1/V$ и

$$p=v/V. \quad (1.11)$$

2. В условиях, которые существуют в газе, нахождение одной из частиц в данной части сосуда, с одной стороны, никак не зависит от того, сколько еще молекул там находится, и, с другой стороны, никак не влияет на возможность или невозможность попадания в нее других молекул.

Это значит, что различные молекулы являются независимыми системами. Поэтому вероятность $w(n)$ того, что в объеме v одновременно окажутся n определенных молекул, в соответствии со свойством 5° будет иметь вид произведения n вероятностей (1.11):

$$w(n)=p^n. \quad (1.12)$$

3. Вероятность (1.12) касается только n данных молекул. Остальные при этом могут быть как угодно распределены по сосуду. Все они, в частности, могут находиться в том же объеме v . Поэтому, если мы захотим узнать вероятность того, что в этом объеме будет находиться *только* n данных молекул, нужно будет потребовать, чтобы все остальные непременно находились во втором состоянии. В соответствии со свойством 5° вероятность этого

$$w(n; N-n)=p^n(1-p)^{N-n}. \quad (1.13)$$

4. Напомним еще раз, что эта формула определяет вероятность того, что в объеме v находится какая-то *определенная* группа n молекул. Вероятность же $w_N(n)$ того, что в пределах этого объема будет находиться n *любых* молекул газа, в соответствии со свойством 3° найдется как сумма соответствующего числа вероятностей (1.13). Поскольку число способов, каким можно выбрать n данных молекул из общего их числа N , рав-

но $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ *), эта вероятность

$$w_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}. \quad (1.14)$$

5. Мы можем теперь рассмотреть в качестве системы всю совокупность N молекул газа. Полный набор взаимно исключающих состояний этой системы (составных) можно задать, указывая, например, сколько молекул находится в выделенной части v объема сосуда. Вероятность нахождения системы в таких состояниях дается как раз формулой (1.14).

Выражения такого типа, которые описывают вероятности взаимно исключающих состояний из данного полного их набора, называют *распределениями вероятностей*. Формулу (1.14) называют, в частности, распределением Бернулли, или биномиальным распределением.

Это последнее название связано с тем, что входящая в эту формулу комбинация факториалов есть как раз коэффициент при k -м члене в разложении биннома Ньютона:

$$(a+b)^N = \sum_{k=0}^N \frac{N!}{k!(N-k)!} a^k b^{N-k}. \quad (1.15)$$

Пользуясь этим выражением, нетрудно проверить, что вероятности (1.14) удовлетворяют соотношению нормировки 4°.

Задачи к главе 1

1. В измерениях получено N (вообще говоря, случайных!) значений измеряемой величины F : F_1, F_2, \dots, F_N . Ошибку одного результата измерения можно характеризовать дисперсией

$$\sigma_1 = ((F - \bar{F}))^2 \simeq ((F - \bar{F}))^2,$$

*) Первую молекулу можно выбрать N способами, вторую — $(N-1)$ способами, третью — $(N-2)$ способами и т. д. Полное число таких способов будет равно $N(N-1)(N-2) \dots [N-(n-1)]$, но при этом мы различаем наборы, состоящие из одних и тех же n молекул, но выбранных в разном порядке. Число таких наборов равно $n!$. Поэтому число способов выбрать n молекул в произвольном порядке равно $N(N-1) \dots [N-(n-1)]/n! = \frac{N!}{n!(N-n)!}$. Все это справедливо, если молекулы различимы.



где $\bar{F} = \frac{1}{N} \sum_1^N F_k$, а $\langle \bar{F} \rangle$ — предельное значение \bar{F} при $N \rightarrow \infty$.

Показать, что дисперсия среднего $\sigma_N = \langle (\bar{F} - \langle \bar{F} \rangle)^2 \rangle$, характеризующая точность одной серии измерений, равна σ_1/N .

Решение. В соответствии с формулами (1.9) и (1.10)

$$\langle (\Delta \bar{F})^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_1^N \langle (\Delta F_k)^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle (\Delta F)^2 \rangle.$$

2. Молекула движется в объеме V , в котором случайным образом расположены N таких же неподвижных молекул. Считая молекулы жесткими шарами диаметра d , определить вероятность dw столкновения при прохождении молекулой пути dl .

Решение. Движущаяся молекула столкнется с неподвижной, если центр последней в поперечном направлении смещен от траектории движения на расстояние не более d . Поэтому вероятность столкновения на участке пути длиной dl равна вероятности того, что какая-то из неподвижных молекул будет лежать в пределах цилиндра, ось которого совпадает с траекторией, площадь сечения $\sigma = \pi d^2$ и высота равна dl . При случайном размещении молекул вероятность того, что одна из них попадет в нужный объем, есть $\sigma \cdot dl/V$. Вообще говоря, попадания в заданный объем различных молекул — не взаимно исключаяющие события. Но если этот объем достаточно мал, можно считать, что двух или более молекул в нем никогда не будет. В этом случае вероятность того, что в интересующий нас объем попадет одна из N молекул, равна $N\sigma \cdot dl/V = n\sigma \cdot dl$, где n — средняя плотность их числа. Поэтому $dw = n\sigma \cdot dl$.

3. Определить в условиях предыдущей задачи вероятность того, что частица пройдет путь l без столкновений.

Решение. Разобьем путь l на k участков длиной $dl = l/k$. Тогда прохождение частицей этого пути есть не что иное как k испытаний, в каждом из которых она может рассеяться с вероятностью $dw = \sigma n \cdot dl$ и не рассеяться с вероятностью $1 - \sigma n \cdot dl$. Поэтому искомая вероятность $w(l) = (1 - \sigma n l/k)^k \simeq e^{-\sigma n l}$; мы использовали здесь формулу $\lim_{k \rightarrow \infty} (1 - x/k)^k = e^{-x}$.

4. В условиях задачи 2 определить средний путь λ , проходимый частицей без столкновений.

Решение. 1-й способ. Среднее число столкновений на пути $l = k \cdot dl$ равно $z = k \cdot dw = k \sigma n \cdot dl = \sigma n l$. Отсюда $\lambda = l/z = 1/\sigma n$.

2-й способ. Частица пройдет без столкновений точно путь l , когда произойдет сразу два независимых события: 1) она пройдет путь l без столкновений; 2) после этого на длине dl она столкнется с одной из неподвижных молекул. Вероятность такой комбинации событий по свойству 5° § 5 есть $w(l)dw = e^{-\sigma n l} \cdot \sigma n \cdot dl$. Отсюда по определению среднего находим

$$\lambda = \int_0^{\infty} l e^{-\sigma n l} \sigma n dl = 1/\sigma n.$$

5. Найти средний квадрат и дисперсию длины свободного пробега.

Решение. Используя результаты предыдущей задачи и определение среднего, находим

$$\langle l^2 \rangle = \int_0^{\infty} l^2 e^{-\sigma n l} \sigma n dl = 2/(\sigma n)^2 = 2\lambda^2.$$

Отсюда по формуле (1.10)

$$\langle (\Delta l^2) \rangle = \langle l^2 \rangle - \langle l \rangle^2 = \lambda^2.$$

Обратите внимание: средний квадрат свободного пути $\langle l^2 \rangle$ равен удвоенному квадрату среднего свободного пути λ .

6. В простейшей модели броуновского движения рассматривается движение частицы только вдоль одного направления и предполагается, что ее скорость v , оставаясь постоянной по величине, может с равной вероятностью сохранить свое направление или изменить его на обратное каждые τ секунд. Показать, что средний путь, проходимый частицей в таких условиях, равен нулю, а среднеквадратичное смещение от начального положения пропорционально корню квадратному из времени.

Решение. Разобьем интервал t на k интервалов длительностью τ : $k = t/\tau$. В течение i -го интервала частица может с равной вероятностью пройти путь $x_i = +v\tau$ и $-v\tau$. Отсюда на-

ходим $\langle x \rangle = 0$, $\langle x^2 \rangle = v^2 \tau^2$. Полный путь за время t есть $X = \sum_1^k x_i$.

Поэтому $\langle X \rangle = 0$, $\langle X^2 \rangle = k \langle x^2 \rangle = v^2 \tau \cdot t$. Видно, что среднеквадратичное смещение $\sqrt{\langle X^2 \rangle} \propto \sqrt{t}$.



Глава 2. НЕКОТОРЫЕ ДЕТАЛИ И ИЛЛЮСТРАЦИИ

§ 1. АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

1. Физика прошла долгий путь, прежде чем научилась как следует измерять характеристики микроскопических частиц. В частности, попытки определить массу и размер молекул начались еще в XIX веке, когда сам факт существования этих объектов вызывал у многих серьезные сомнения. Собственно говоря, сомнения и рассеивались по мере того, как благодаря изобретению все новых и новых методов измерений атомы и молекулы одевались, так сказать, «в плоть и кровь» надежных чисел.

В настоящее время массы атомов и молекул известны с огромной точностью. И прибор, который позволил этой точности добиться, — масс-спектрометр — используется уже не столько для измерения новых масс, сколько для анализа различных соединений, для выяснения того, какие атомы или группы атомов в них содержатся.

Принцип работы масс-спектрометра состоит в том, что предварительно ионизованные атомы или молекулы, проходя разность потенциалов Φ , разгоняются электрическим полем и приобретают кинетическую энергию, равную работе поля $e\Phi$, где e — заряд иона. После этого тем или иным способом измеряется их скорость v или импульс $p=mv$. Зная $mv^2/2$ и v или $p^2/2m$ и p , можно, очевидно, найти m .

При этом для массы атома водорода получается величина $m_H = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г. Массу остальных атомов или молекул можно найти, умножив их *относительную атомную* или *молекулярную массу* μ на массу атома водорода*).

Обычно вместо массы атома водорода используют обратную ей величину, которую называют *числом Авогадро*: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ г⁻¹. Тогда, чтобы найти массу других атомов или молекул, нужно *разделить* их относительную атомную или молекулярную массу на число Авогадро. А число молекул N (или атомов, если вещество состоит не из молекул, а из ато-

*) Мы сознательно несколько упрощаем дело. По причинам чисто технического характера за единицу атомной массы выбирают не массу атома водорода, а 1/12 часть массы атома углерода ¹²C. Соответственно этому выбирается и вводимое ниже число Авогадро. Однако различие между массой атома водорода и единицей атомной массы невелико и в большинстве случаев совершенно несущественно.

мов), содержащихся в M граммах вещества, выражается через число Авогадро так: $N = (M/\mu)N_A$. Отсюда видно, что N_A есть число частиц, содержащихся в одном моле, т. е. в количестве вещества, масса которого M (в граммах! — поскольку число Авогадро имеет размерность г^{-1}) численно равна его относительной молекулярной массе μ .

2. Зная массу частиц, можно определить их число в единице объема того или иного вещества, разделив плотность этого вещества ρ на массу частицы m . Начнем с газов.

Данные измерений, приведенные в табл. 1, показывают, что при неизменных условиях плотность газов с хорошей точностью пропорциональна молекулярной массе их молекул, так что отношение ρ/μ при атмосферном давлении и комнатной температуре равно $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$. Поэтому плотность числа молекул $n = (\rho/\mu)N_A$ оказывается одной и той же у всех газов, находящихся в одинаковых условиях. При нормальных давлении и температуре $n = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 1

Газ	μ	ρ , кг/м^3 при $T=0^\circ\text{C}$ и $P=1 \text{ атм}$	$\rho/\mu \cdot 10^2$
N_2	28	1,25	4,44
Ar	40	1,78	4,45
H_2	2	0,09	4,50
O_2	32	1,43	4,47
Ne	20	0,90	4,50
CO_2	44	1,98	4,50
Cl_2	71	3,22	4,53

Таблица 2

Вещество	n , 10^{22} см^{-3}
V	7,0
Zn	6,4
Al	6,0
Au	6,0
Si	5,2
S	3,9
H_2O	3,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,0
C_6H_6	0,7
CCl_4	0,7

Это свойство, известное как *закон Авогадро*, было выведено первоначально из наблюдений за объемами реагирующих газовых смесей. Оно явилось одним из первых указаний на то, что физические свойства газов не очень зависят от конкретных свойств составляющих их молекул. В § 5 гл. 3 мы сможем получить закон Авогадро, как говорят, из первых принципов.

Для твердых тел нет закона Авогадро, и плотность числа частиц неодинакова в разных веществах. Тем не менее, как видно из табл. 2, она лежит здесь все же в не очень широких пределах — $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$. И почти такие же величины порядка $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$ она имеет в простых жидкостях.



3. Зная n , можно оценить среднее расстояние между молекулами \bar{r} . Объем, приходящийся на одну молекулу, имеет порядок \bar{r}^3 . Поэтому n имеет порядок $1/\bar{r}^3$. Отсюда для газов получаем $\bar{r} \approx 1/n^{1/3} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ см. Поскольку плотность числа частиц в твердых телах примерно на три порядка больше, чем в газах, расстояния между атомами или молекулами в них примерно на порядок меньше. Так, в твердом азоте с плотностью $\rho \approx 1$ г/см³ среднее расстояние между молекулами $\bar{r} \approx 3,5 \cdot 10^{-8}$ см.

Слабая сжимаемость твердых тел свидетельствует о том, что частицы находятся в них в каком-то смысле на минимально возможных расстояниях, когда дальнейшее их сближение ограничивается уже их размерами. Поэтому можно считать, что их центры располагаются в этом случае на расстояниях, равных их диаметру. Определенный из этих соображений диаметр молекул называют *ван-дер-ваальсовским**)). Взяв опять в качестве типичного примера азот, найдем, что ван-дер-ваальсовский диаметр его молекул имеет порядок $3,5 \cdot 10^{-8}$ см.

Мы видим, что среднее расстояние между молекулами в газе примерно в 10 раз больше размеров молекул. Еще большей оказывается при этом средняя *длина свободного пробега* молекул.

Средняя длина свободного пробега λ — это тот путь, который молекула газа в среднем проходит между двумя столкновениями. Мы уже встречались с этим понятием в задачах 4 и 5 гл. 1. Величину λ можно оценить из следующих соображений.

Ясно, что на длине свободного пробега молекула в среднем должна испытать как раз одно столкновение. Будем считать молекулы шариками диаметра d . Проходя путь λ , данная молекула в принципе могла бы столкнуться с теми молекулами, центры которых смещены от траектории ее движения на расстояние не более d . Таким образом, центры этих «опасных» молекул должны лежать в пределах цилиндра длины λ и радиуса d , с осью вдоль траектории. Их среднее число в таком цилиндре равно $n\sigma\lambda$, где n — плотность числа молекул, $\sigma = \pi d^2$ — площадь основания цилиндра. И это число должно быть равным единице: $n\sigma\lambda = 1$. Отсюда

$$\lambda = 1/n\sigma. \quad (2.1)$$

*) Молекулы сохраняют свою индивидуальность не во всех кристаллах. Поэтому, кроме ван-дер-ваальсовских диаметров, бывают еще диаметры *ионные* и *ковалентные* — для кристаллов, составленных соответственно из ионов или нейтральных атомов.



Конечно, молекулы нельзя считать просто жесткими шариками*). Тем не менее вероятность их соударения можно по-прежнему характеризовать некоторой площадью эффективного сечения $\sigma = \pi d_r^2/4$, определяя тем самым газокинетический диаметр молекулы d_r .

Вообще говоря, оказывается, что газокинетический диаметр не равен в точности ван-дер-ваальсовскому: все-таки свойства молекул не так просты, как свойства бильярдных шаров. Тем не менее для оценок по порядку величины этими различиями можно пренебрегать. Взяв $d_r \simeq 3 \cdot 10^{-8}$ см, из формулы (2.1) получим, что при нормальных условиях длина свободного пробега молекул в газе равна $\lambda \simeq 10^{-5}$ см. Это много больше как размеров молекул, так и среднего расстояния между ними.

Молекулы газа движутся с разными скоростями, и скорость каждой из них меняется от столкновения к столкновению. Если средняя величина этой скорости есть \bar{v} , то отношение d/\bar{v} определяет порядок времени пролета молекул друг относительно друга, т. е. порядок времени их взаимодействия, а отношение λ/\bar{v} — порядок времени свободного пробега τ . Так как $d \ll \lambda$, мы видим, что подавляющую часть времени молекулы газа движутся свободно.

§ 2. Средняя скорость и средняя энергия теплового движения

Из-за столкновений молекул газа со стенками сосуда возникает давление, определяемое как сила взаимодействия, отнесенная к единице площади. Чем больше скорость молекул, с тем большей силой они будут действовать на стенки при столкновении. Поэтому тем больше будет величина давления.

Давление легко измерить. И если вычислить, как оно связано со скоростью молекул, по величине давления можно определить характерную величину скорости, а стало быть, и энергии молекул. Мы проведем сейчас это вычисление так, чтобы попутно увидеть, что, хотя давление возникает из-за столкновений

*) Жесткие шарики не взаимодействуют, пока расстояние между их центрами больше или равно их диаметру, и бесконечно сильно отталкиваются при попытке сблизить их сильнее. Взаимодействие же между двумя атомами или молекулами зависит от расстояния более сложным образом. Мы еще поговорим об этом в § 3 гл. 3.



молекул со стенками, оно является интенсивным макроскопическим параметром и существует в каждой точке внутри газа. В том смысле, что на любую площадку внутри газа, не важно, действительно существующую или воображаемую, с двух сторон действуют равные по величине и противоположные по направлению силы, равные произведению давления на площадь площадки.

Молекулы движутся с разными скоростями: какие-то — быстро, какие-то — медленно. Обозначим через n_i среднюю плотность числа таких молекул, величина x -компоненты импульса которых лежит вблизи значения p_{xi} , а остальные компоненты произвольны. Это значит, что вся область изменения p_x разбита на небольшие интервалы величиной Δp и число n_i относится к i -му интервалу (рис. 2.1). Такой прием, когда область изменения непрерывной величины разбивается на малые интервалы, обычен для математического анализа. Он позволяет исчерпать все несчетное множество значений p_x счетным числом величин p_{xi} .

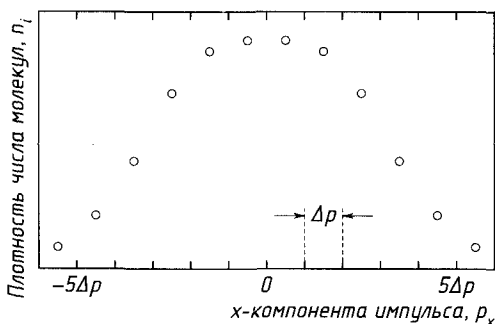


Рис. 2.1

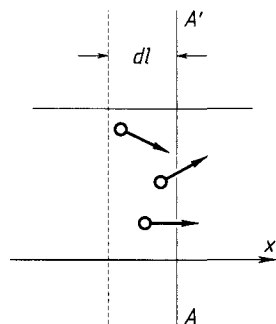


Рис. 2.2

Мгновенная плотность числа рассматриваемых молекул будет, вообще говоря, различна в разных участках газа и в каждом из них будет случайно меняться со временем. Средняя же ее величина n_i будет иметь в состоянии термодинамического равновесия какое-то определенное, всюду одинаковое значение, которое будет тем меньше, чем меньше выбранный нами интервал импульсов Δp (при очень малых Δp число n_i может быть и меньше единицы, но брать такие мелкие интервалы бессмысленно).

На рис. 2.2 показано произвольное сечение AA' сосуда с газом, перпендикулярное оси x . За время dt через это сечение

пролетят те из молекул рассматриваемой группы, которые находятся от него не дальше чем на расстоянии $dl = v_{xi} dt$, где $v_{xi} = p_{xi}/m$ — x -компонента скорости этих молекул (на рис. 2.2 принято $v_{xi} > 0$). Среднее число таких частиц

$$dN_i = n_i A dl = n_i v_{xi} A dt,$$

где A — площадь рассматриваемого сечения.

Поэтому *поток молекул* i -й группы через сечение AA' , т. е. их число, в среднем пересекающее это сечение в единицу времени,

$$j_i = dN_i/dt = n_i v_{xi} A. \quad (2.2)$$

Если $v_{xi} > 0$ и молекулы летят слева направо, как на рис. 2.2, поток положителен. В случае же, когда $v_{xi} < 0$ и частицы движутся через сечение сосуда справа налево, говорят об отрицательной величине их потока. Суммарный же поток всех частиц

$$J = \sum_i j_i = A \sum_i n_i v_{xi}$$

в состоянии термодинамического равновесия равен нулю, потому что для каждой частицы с $v_x > 0$ в этом случае найдется частица, имеющая такую же по величине, но противоположную по знаку x -компоненту скорости*).

Каждая частица i -й группы, пересекающая сечение AA' , уменьшает x -компоненту суммарного импульса $\Pi_x^{(n)}$ левой части сосуда на величину p_{xi} и настолько же увеличивает x -компоненту суммарного импульса $\Pi_x^{(n)}$ правой его части**). Все вместе, рассматриваемые частицы меняют за единицу времени импульс $\Pi_x^{(n)}$ на величину $-j_i p_{xi}$, где j_i дается формулой (2.2), а импульс $\Pi_x^{(n)}$ — на величину $+j_i p_{xi}$. Полную же скорость изменения величин $\Pi_x^{(n)}$ и $\Pi_x^{(n)}$ можно, очевидно, получить, если

*) Это следует из того, что газ в целом nowhere не движется, поэтому x -компонента скорости его центра масс $V_x = \sum_i n_i v_{xi} / \sum_i n_i = 0$, а вместе с ней равна нулю и сумма $\sum_i n_i v_{xi}$.

**) Знаки этих изменений связаны только с выбором направления оси x и не зависят от знака p_{xi} : при $p_{xi} < 0$ частицы пересекают сечение AA' справа налево и тоже уменьшают величину $\Pi_x^{(n)}$, потому что приносят в эту часть сосуда импульсы с отрицательным значением x -компоненты, но увеличивают величину $\Pi_x^{(n)}$, так как уносят из нее вклады отрицательного знака.



просуммировать вклады частиц всех групп:

$$\frac{d\Pi_x^{(n)}}{dt} = -\frac{d\Pi_x^{(n)}}{dt} = \sum_i j_i p_{xi} = A \sum_i n_i v_{xi} p_{xi}. \quad (2.3)$$

Скорость изменения суммарного импульса определяет силу, действующую на систему частиц. А сила, отнесенная к единице площади, дает давление. Мы видим, таким образом, из формулы (2.3), что две части газа действуют друг на друга с одинаковым по величине и противоположным по направлению давлением

$$P_x = m \sum_i n_i v_{xi}^2, \quad (2.4)$$

при переходе от (2.3) к (2.4) мы заменили p_{xi} на mv_{xi} .

Формулу (2.4) можно преобразовать к более удобному виду, если ввести в рассмотрение средний квадрат x -компоненты скорости молекул (v_x^2). Эту величину можно рассматривать либо как усредненное по времени значение v_x^2 , отнесенное к какой-то отдельной частице, либо как среднее по различным группам частиц, существующим в газе в каждый данный момент. В равновесном состоянии оба эти способа усреднения эквивалентны, потому что каждая частица перебирает с течением времени как раз тот набор скоростей, который в каждый данный момент имеют различные частицы. Если бы это было не так, макроскопические характеристики равновесного состояния менялись бы со временем. Выбрав второй способ, в соответствии с формулой (1.3) запишем:

$$\langle v_x^2 \rangle \simeq \frac{1}{n} \sum_i n_i v_{xi}^2,$$

где n — полная плотность числа молекул.

Подставляя это выражение для $\langle v_x^2 \rangle$ в формулу (2.4), получим

$$P_x = nm \langle v_x^2 \rangle.$$

Ясно, что из-за движения молекул в других направлениях возникнут другие компоненты силы давления, которые будут связаны с другими компонентами скорости: $P_y = nm \langle v_y^2 \rangle$, $P_z = nm \langle v_z^2 \rangle$. А поскольку давление на любую стенку одинаково — в этом состоит экспериментальный закон Паскаля, — мы должны заключить, что

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle, \quad (2.5)$$

где $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ есть квадрат полной скорости частицы. Соб-



ственно говоря, для изотропного газа трудно ожидать чего-нибудь другого. Вводя теперь среднюю энергию поступательного движения частиц $u = m\langle v^2 \rangle / 2$, для величины давления получим:

$$P = \frac{1}{3} nm\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} nu. \quad (2.6)$$

Зная плотность газа $\rho = nm$, из этого выражения можно определить *среднеквадратичную скорость* молекул $v_{\text{ск}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Для азота при комнатной температуре и атмосферном давлении, равном примерно 1 бар $\approx 10^5$ Па, плотность $\rho \approx 1,25 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Это дает $v_{\text{ск}} \approx 5 \cdot 10^4$ см/с. В более легких газах эта скорость будет больше, а в более тяжелых — меньше. По порядку величины она всегда близка к скорости звука в соответствующем газе.

Если воспользоваться известным значением плотности числа частиц в газах, из формулы (2.6) можно определить среднюю энергию их теплового движения при нормальных условиях. Взяв $n \approx 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и значение атмосферного давления, получим $u \approx 5,6 \cdot 10^{-14}$ эрг = $5,6 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Поскольку для всех газов, находящихся в одинаковых условиях, величина n одинакова, то одинакова и средняя энергия их частиц. Мы увидим позже, что она определяется только температурой. Более того, мы увидим, что температура определяет среднюю энергию теплового движения не только частиц газа, но и любых других макроскопических объектов.

Как и следовало ожидать, средняя энергия теплового движения молекул в обычном масштабе очень мала. Поэтому для ее измерения удобнее использовать более мелкие единицы. Одной из таких единиц является *электронвольт*, равный $1,6 \cdot 10^{-12}$ эрг. Ее условное обозначение — эВ.

Другой часто используемой единицей является *кельвин*, обозначаемый К и равный $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг или $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж. В одном электронвольте приблизительно $1,1 \cdot 10^4$ К. В этих единицах средняя тепловая энергия молекул газа при нормальных условиях равна приблизительно $3,5 \cdot 10^{-2}$ эВ или $4,0 \cdot 10^2$ К.

§ 3. Флуктуации и шумы

1. В § 3 гл. 1 мы говорили, что однородное равновесное макроскопическое состояние включает в себя подавляющее число возможных микросостояний системы. И что



уже при малых отклонениях от однородности соответствующее таким условиям число микросостояний резко падает. Это значит, что флуктуации, т. е. случайные отклонения макроскопических величин от своих равновесных значений, будут малы и кратковременны.

Однако существование флуктуаций есть принципиальная черта больцмановской картины мира. Эта картина получила безоговорочное признание только после того, как в начале века Эйнштейн, Смолуховский, Перрен и др., изучая свойства броуновского движения, доказали реальность флуктуаций*). Поэтому нам важно будет убедиться не столько в их ненаблюдаемой малости — если что-то невозможно наблюдать, так ли уж это важно? — сколько в том, что они реально существуют.

В наше время для этой цели не нужно обращаться к броуновскому движению, потому что сейчас основная «профессия» флуктуаций состоит в том, что они проявляются в виде шумов измерительных устройств, приводя к дрожанию стрелок измерительных приборов, пляске цифр на цифровом табло или к ряби на экране осциллографа. Тем самым они ограничивают точность физических измерений.

2. В качестве естественной меры флуктуаций какого-нибудь макроскопического параметра F удобно использовать величину его дисперсии $\langle(\Delta F)^2\rangle$, которая показывает как раз, как велики в среднем отклонения случайной величины F от ее среднего значения $\langle F \rangle$. В этой связи величину $\delta F = \sqrt{\langle(\Delta F)^2\rangle}$ называют абсолютной, а $\Delta F/\langle F \rangle$ — относительной среднеквадратичной флуктуацией.

Малость флуктуаций связана с тем, что макроскопические системы состоят из множества независимых (или почти независимых) подсистем, каждая из которых действует сама по себе. Продемонстрируем это сначала на примере флуктуаций числа частиц газа.

Число частиц N^* в небольшом объеме V^* газа, содержащего N частиц и занимающего объем V , можно представить в виде суммы N случайных величин ξ_i :

$$N^* = \sum_1^N \xi_i,$$

*) Правда, сам Больцман так и не дожил до этого времени. Он покончил с собой, отчаявшись убедить других.

каждая из которых связана с соответствующей i -й частицей таким образом, что в зависимости от ее состояния принимает одно из двух возможных значений:

$$\xi_i = \begin{cases} 1, & \text{когда } i\text{-я частица находится в объеме } V^*, \\ 0, & \text{когда она находится вне этого объема.} \end{cases}$$

Ясно, что вероятность того, что $\xi_i = 1$ равна вероятности $w = V^*/V$ попадания i -й частицы в пределы объема V^* , а вероятность того, что $\xi_i = 0$, равна $1 - w$.

Легко видеть, что среднее значение $\langle \xi_i^n \rangle$ любой степени величины ξ_i равно просто вероятности w :

$$\langle \xi_i^n \rangle = 1 \cdot w + 0 \cdot (1 - w) = w.$$

Поэтому ее дисперсия

$$\langle (\Delta \xi_i)^2 \rangle = \langle \xi_i^2 \rangle - \langle \xi_i \rangle^2 = w - w^2 \simeq w \text{ при } w \ll 1.$$

Ввиду независимости частиц дисперсия суммы случайных величин ξ_i равна сумме их дисперсий:

$$\langle (\Delta N^*)^2 \rangle = \sum_i \langle (\Delta \xi_i)^2 \rangle = N \cdot w = \langle N^* \rangle. \quad (2.7)$$

Таким образом, относительная флуктуация числа частиц

$$\delta N^* / \langle N^* \rangle = 1 / \sqrt{\langle N^* \rangle}. \quad (2.8)$$

Как мы знаем, среднее число частиц в 1 см^3 газа имеет порядок 10^{20} . Стало быть, в таком объеме относительные флуктуации числа частиц будут иметь порядок 10^{-10} . Разумеется, что-нибудь подобное невозможно зафиксировать никаким макроскопическим прибором*).

3. Оценим теперь величину флуктуаций полного импульса газа П. Конечно, полный импульс совершенно изолированного газа должен оставаться неизменным. Но у нас всегда есть стенки сосуда или еще что-нибудь, с чем газ может обмениваться импульсом. Или можно считать, если угодно, что мы рассматриваем не весь газ, а только какую-то его макроскопическую часть, содержащую N частиц.

*) Флуктуации числа частиц в газе приводят к рассеянию солнечного света атмосферой Земли, в результате чего небо окрашивается в синий цвет. Это происходит потому, что интенсивность рассеяния сильно возрастает с уменьшением длины волны и поэтому рассеянный атмосферой свет содержит в основном коротковолновую синюю часть спектра.



Для каждой компоненты импульса Π_α ($\alpha = x, y, z$) можно записать:

$$\Pi_\alpha = \sum_1^N p_{i\alpha},$$

где $p_{i\alpha}$ — α -компонента импульса i -й частицы. Ввиду того что в среднем частицы никуда не движутся, все $\langle p_\alpha \rangle = 0$. Поэтому

$$\langle (\Delta p_\alpha)^2 \rangle = \langle (p_\alpha - \langle p_\alpha \rangle)^2 \rangle = \langle p_\alpha^2 \rangle.$$

Это общий результат. Если среднее значение случайной величины равно нулю, ее дисперсия просто равна ее среднему квадрату. Далее, в силу формулы (2.5) $\langle p_x \rangle^2 = \langle p_y \rangle^2 = \langle p_z \rangle^2 = \langle p^2 \rangle / 3$. Поэтому, пользуясь опять тем, что дисперсия суммы независимых случайных величин равна сумме их дисперсий, получаем

$$\langle (\Delta \Pi_\alpha)^2 \rangle = \langle \Pi_\alpha^2 \rangle = N \langle p^2 \rangle / 3. \quad (2.9)$$

Много это или мало, можно понять, введя в рассмотрение скорость центра масс газа $V_{\text{цм}} = \Pi / Nm$, где m — масса частицы. Вспоминая, что $\sqrt{\langle p^2 \rangle} / m = v_{\text{ск}}$ есть среднеквадратичная скорость частиц, из (2.9) найдем, что среднеквадратичная флуктуация скорости центра масс

$$\sigma V_{\text{цм}} = v_{\text{ск}} / \sqrt{3N}.$$

Отсюда видно, что скорости, возникающие из-за флуктуаций полного импульса, много меньше тех характерных скоростей, с которыми движутся частицы, если $N \gg 1$. Наблюдать такие флуктуации в механических системах невозможно.

4. Мы уже говорили, что флуктуации определяют предел точности физических измерений. В принципе, это справедливо для любых измерений, но реально этот флуктуационный предел достигается главным образом в электронных измерительных устройствах, обладающих высокой чувствительностью и малой инерционностью.

В частности, флуктуации числа электронов, проходящих через соответствующий измерительный прибор, приводят к флуктуациям тока*).

Чтобы оценить их величину, вспомним о том, что говорилось в § 3 гл. 1 о времени инерционности τ , макроскопических

*) Приводимые далее оценки относятся лишь к некоррелированному прохождению электронов в цепи прибора, что реализуется не всегда. — *Прим. изд.*



измерительных приборов: такой прибор реагирует лишь на сумму тех воздействий, которым он подвергается за время τ_r . В частности, значение тока I , регистрируемого прибором, определяется количеством электронов N , протекших через него за время τ_r , следующим образом: $I = eN/\tau_r$, где e — заряд электрона. Поэтому число электронов, которые определяют показания прибора, $N = I\tau_r/e$. Относительная флуктуация этого числа, равная согласно формуле (2.8) $1/\sqrt{N}$, определит и относительную флуктуацию измеряемого тока: $\sigma I/I = \sqrt{e/I\tau_r}$.

Если взять для оценок $\tau_r \approx 10^{-6}$ с и среднее значение тока $I \approx 1$ мА, для относительной величины флуктуаций тока получим: $\delta I/I \approx 10^{-5}$, что не так уж мало (заряд электрона здесь удобно брать в единицах СИ: $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл). При внутреннем сопротивлении прибора ≈ 1 кОм такие флуктуации тока, $\delta I \approx 10^{-8}$ А, будут давать на нем флуктуации напряжения ≈ 10 мкВ.

5. Другим источником шумов в электрических схемах являются флуктуации полного импульса электронов, находящихся в проводниках, используемых в качестве электрических сопротивлений. В неплохом приближении часто можно считать, что эти электроны образуют нечто вроде газа и характеризуются такой же средней энергией теплового движения $\approx 5 \cdot 10^{-21}$ Дж, как и молекулы обычных газов. Буквально такая картина применима к электронам в полупроводниках и к ионам в электролитах. К металлам же ее можно применять только с целым рядом оговорок и далеко не всегда*). Однако в интересующем нас случае все оказывается в порядке.

Флуктуации полного импульса такого заряженного газа приводят к возникновению в проводнике случайного тока, в результате чего на его концах появляется случайное напряжение. Это и есть тепловой шум, называемый иногда *джонсоновским*.

Для оценки его величины рассмотрим флуктуацию, в результате которой электронный газ как целое получает импульс с компонентой Π_x вдоль проводника. Это значит, что в проводнике возникает электрический ток, т. е. направленное движение электронов с начальной скоростью Π_x/Nm , где N — число электронов, m — их масса.

Этот ток будет очень кратковременным. Через небольшое время τ из-за соударений электронов с различными препятствиями их направленное движение прекратится и вся его

*) Кое-что об электронах в металле мы узнаем в гл. 8.



энергия $\Pi_x^2/2Nm$, возникшая в результате флуктуации из энергии хаотического теплового движения, перейдет обратно в эту последнюю.

Такой процесс — превращение направленного движения электронов в хаотическое — происходит при протекании любого тока через проводник. И возникающая при этом энергия хаотического движения есть не что иное, как *джоулево тепло*. Если ток силой i протекает по сопротивлению R , то производимое за время τ джоулево тепло равно $i^2R\tau$.

И такое же по порядку величины увеличение энергии хаотического движения произойдет в результате рассасывания за время τ *флуктуации* электрического тока величиной i (*). Точное значение этой энергии зависит от того, по какому закону нарастает и спадает флуктуация, как именно определяется само это время τ и т. д. Оно для нас несущественно, так как мы хотим сделать лишь оценки.

Приравнивая эту энергию $i^2R\tau$ начальной кинетической энергии $\Pi_x^2/2Nm$ направленного движения электронов, возникшего в результате флуктуации, получим оценку для величины флуктуации тока, которую, учитывая, что мы имеем дело со случайными величинами, запишем сразу для средних значений:

$$\langle i^2 \rangle \simeq \frac{1}{R\tau} \frac{\langle \Pi_x \rangle^2}{2Nm}.$$

Далее, используя результат (2.9): $\langle \Pi_x^2 \rangle = \frac{1}{3} N \langle p^2 \rangle$, легко найти, что

$$\frac{\langle \Pi_x^2 \rangle}{2Nm} = \frac{\frac{1}{3} \langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{3} u,$$

где $u \simeq 5 \cdot 10^{-21}$ Дж — средняя энергия теплового движения частиц газа, оцененная нами в § 2 гл. 2. В результате, памятуя, что мы производим лишь оценки, и не удерживая численные множители $\simeq 1$, получаем

$$\langle i^2 \rangle \simeq u/R\tau. \quad (2.10)$$

Флуктуации происходят, конечно, непрерывно, и время τ есть просто характерный интервал, за который случайный ток

*) Эта идея о том, что микроскопические флуктуации скорости рассасываются по тому же закону, по которому в изолированной системе затухают макроскопические потоки, не совсем тривиальна. Она принадлежит Эйнштейну.



существенно меняет свою величину, скажем, начинает течь в другую сторону. Это время очень коротко. Обычно оно имеет порядок 10^{-14} — 10^{-15} с. Такие быстрые изменения не могут улавливаться даже очень малоинерционными электронными приборами. Поэтому эти приборы сглаживают флуктуации, и измеряемые ими значения шумов или, как говорят, шумы на выходе прибора, возникающие из-за тепловых флуктуаций тока в их входных сопротивлениях, оказываются меньше того, что следует из формулы (2.10). Как это происходит?

При каждом импульсе шумового тока величиной i и длительностью τ через измерительный прибор проходит $i\tau/e$ электронов. Но показания прибора будут определяться, как мы знаем, тем числом электронов, которые пройдут через него за время его инерционности τ_r . Число таких электронов будет, очевидно, равно

$$N = \frac{\tau}{e} \sum_{(\tau_r)} i_k,$$

где суммировать нужно по всем флуктуациям тока за время τ_r . Поэтому, если шкала прибора отградуирована на ток, он покажет величину

$$I = \frac{eN}{\tau_r} = \frac{\tau}{\tau_r} \sum_{(\tau_r)} i_k. \quad (2.11)$$

Конечно, среднее значение этого тока будет равно нулю, так как все $\langle i_k \rangle = 0$. Но его средний квадрат $\langle I^2 \rangle$ будет отличен от нуля. Учитывая, что в данном случае все средние квадраты равны соответствующим дисперсиям и что дисперсии независимых случайных величин i_k складываются, а также вспоминая формулу (1.9), из (2.11) находим

$$\langle I^2 \rangle = \left(\frac{\tau}{\tau_r} \right)^2 \sum_{(\tau_r)} \langle i_k^2 \rangle. \quad (2.12)$$

Но величины $\langle i_k^2 \rangle$, естественно, не зависят от номера k и равны величине (2.10). Число таких импульсов длительностью τ за время τ_r будет τ_r/τ . С учетом этого из (2.12) получаем

$$\langle I^2 \rangle \simeq u/R\tau_r. \quad (2.13)$$

Усредняющее действие прибора свелось просто к замене истинной длительности флуктуации τ на длительность, затынутую прибором до τ_r .



Формула (2.13) есть вариант записи знаменитой *формулы Найквиста*. Обычно в ней фигурирует не время инерционности τ_r , а так называемая полоса частот *пропускания прибора*: чем больше τ_r , тем более медленными должны быть колебания электрического напряжения, чтобы прибор мог их заметить. Понятно, что максимальная их частота имеет порядок $1/\tau_r$, за более быстрыми прибор просто не уследит. И если минимальная частота равна нулю, то полоса частот Δf тоже будет порядка $1/\tau_r$. Поэтому формулу (2.13) можно записать в виде

$$\langle I^2 \rangle \simeq (u/R) \Delta f. \quad (2.13a)$$

Ее часто пишут не для флуктуаций тока, а для флуктуаций мощности $\langle W \rangle = \langle I^2 \rangle R$ или напряжения $\langle \Phi^2 \rangle = \langle I^2 \rangle R^2$. Из (2.13a) имеем:

$$\langle W \rangle \simeq u \Delta f, \quad \langle \Phi^2 \rangle \simeq uR \cdot \Delta f.$$

Из этих формул видно, что при заданных условиях на входе прибора, т. е. при заданных u и R , можно уменьшить величину шумов на выходе, увеличивая время инерционности прибора τ_r , т. е. в конечном итоге — время измерения.

Воспользовавшись величиной $u \simeq 5 \cdot 10^{-21}$ Дж и взяв опять $\tau_r \simeq 10^{-6}$ с (т. е. $\Delta f \simeq 1$ МГц), получим, что среднеквадратичное шумовое напряжение на выходе прибора с таким временем инерционности, возникающее от входного сопротивления $R \simeq \simeq 10^3$ Ом, будет порядка нескольких микровольт. Это все вполне замечается.

В заключение вопрос для размышлений. В антеннах передающих радиостанций мы возбуждаем колебания электронов специально для того, чтобы получить излучение электромагнитной энергии. Спрашивается, будут ли излучать электроны, совершающие хаотические колебания в проводниках? И если да, то откуда они берут для этого энергию и куда она девается?

Задачи к главе 2

1. Оценить, сколько соударений с другими молекулами испытывает в среднем в единицу времени молекула газа в нормальных условиях.

Решение. Искомое число есть обратная величина времени свободного пробега $\tau = \lambda/v$. Взяв $v \simeq v_{\text{ск}}$, получим для азота $1/\tau \simeq 5 \cdot 10^9$ с⁻¹.



2. Оценить, сколько ударов в среднем производят молекулы газа в нормальных условиях о единицу площади стенки сосуда в единицу времени.

Решение. Поток молекул на единицу площади в единицу времени, летящих к стенке с x -компонентой скорости вблизи v_{xi} , равен $n_i v_{xi}$. А полное число молекул z , сталкивающихся с единицей площади в единицу времени, будет равно

$$z = \sum_{(v_x > 0)} n_i v_{xi} = \frac{1}{2} \sum_i n_i |v_{xi}| = \frac{1}{2} n \langle |v_x| \rangle. \quad (*)$$

Для оценок можно взять $\langle |v_x| \rangle \simeq v_{\text{ср}}$. Отсюда для азота получим $z \simeq 5 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

3. Из-за наличия микротрещин в стенках давление внутри предварительно откачанного сосуда объемом $V=10$ л постепенно возрастает. Оценить, при какой минимальной площади сечения трещин давление возрастает до половины атмосферного за время $t=10$ часов.

Решение. Пользуясь формулой (*), находим, что скорость изменения числа частиц в сосуде

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\alpha}{2} \langle |v_x| \rangle A (n - n_0),$$

где n , n_0 — плотности молекул соответственно в атмосфере и в сосуде; $\alpha < 1$ — коэффициент, учитывающий специфику просачивания молекул; A — искомая площадь трещин. Так как $N = n_0 V$, отсюда получаем

$$\frac{dn_0}{dt} = \frac{\alpha \langle |v_x| \rangle}{2V} A (n - n_0).$$

Это соотношение можно переписать в виде

$$\frac{d(n - n_0)}{n - n_0} = d[\ln(n - n_0)] = -\frac{\alpha \langle |v_x| \rangle}{2V} A dt.$$

Переходя к конечным приращениям, получим

$$\ln \frac{n - n_0}{n} = -\frac{\alpha \langle |v_x| \rangle}{2V} A t.$$

Отсюда при $n_0 = n/2$ находим

$$A \geq \frac{2V \ln 2}{\langle |v_x| \rangle t} \simeq 10^{-5} \text{ см}^2.$$



4. В одном из опытов Сведберга определялось число появлений данного количества броуновских частиц в поле зрения микроскопа. При этом были получены следующие результаты:

Число частиц N	0	1	2	3	4	5	6	7
Число наблюдений данного N	412	108	130	69	32	5	1	1

Оцените, насколько хорошо выполняется соотношение (2.7): $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle$.

5. Предположим, что газ находится при нормальных условиях в течение времени существования Вселенной $t \approx 10^{10}$ лет. Оценить, в течение какого времени Δt можно ожидать, что в некотором объеме газа с линейными размерами $l \approx 10^{-6}$ см вовсе не будет молекул.

Решение. Вероятность, что данная молекула не находится в объеме $v^* \approx l^3$ равна $1 - (v^*/v)$, где v — полный объем сосуда. Вероятность w того, что в объеме v^* одновременно не будет ни одной молекулы, равна $(1 - v^*/v)^N$, где N — полное число молекул. Отношение $v^*/v = \langle N^* \rangle / N$, где $\langle N^* \rangle$ — среднее число молекул в объеме v^* . Поэтому

$$w = (1 - \langle N^* \rangle / N)^N \approx e^{-\langle N^* \rangle}$$

Отсюда $\Delta t \approx te^{-\langle N^* \rangle}$. Взяв плотность числа частиц $n \approx 3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, получим $\langle N^* \rangle \approx 30$. Таким образом, $\Delta t \approx 10^2$ с.

6. Манометр с площадью мембраны $A \approx 10^{-1}$ см 2 и временем инерционности $\tau_r \approx 10^{-3}$ с измеряет давление газа $P \approx 1$ мм рт. ст. (т. е. $\approx 10^{-3}$ бар = 10^2 Па), находящегося при нормальной температуре. Оценить относительные среднеквадратичные флуктуации его показаний.

Решение. В соответствии с формулой (*) из решения задачи 2 за время τ_r о мембрану ударится в среднем

$$\langle N \rangle = n \langle |v_x| \rangle A \tau_r / 2$$

молекул, где n — плотность их числа, которая в соответствии с формулой (2.6) будет примерно в 10^3 раз меньше, чем плотность при нормальном давлении. Флуктуации давления будут возникать из-за флуктуаций этого числа молекул и флуктуаций их суммарного импульса. Относительная величина и тех, и других будет порядка $1/\sqrt{\langle N \rangle}$. Отсюда

$$\frac{\delta P}{P} \approx \frac{1}{\sqrt{n \langle |v_x| \rangle A \tau_r}} \approx 3 \cdot 10^{-9}.$$

Глава 3. ЭНТРОПИЯ

§ 1. Статистический вес и энтропия

Из § 3 гл. 1 мы знаем, что если задать объемом V , число частиц N и внутреннюю энергию E системы, то тем самым будет определено множество доступных для нее микросостояний. Мы знаем также, что подавляющее число этих микросостояний будет реализовывать равновесное макроскопическое состояние, для которого характерно однородное или почти однородное распределение экстенсивных макроскопических величин по различным частям системы, например, однородное или почти однородное распределение энергии и частиц по объему, или энергии и занимаемого объема по частицам и т. д.

«Однородное или почти однородное» означает, например, что каждая n -я часть системы имеет энергию, не слишком сильно отличающуюся от своего среднего значения E/n , скажем, лежащую вблизи E/n в пределах среднеквадратичной флуктуации этой величины, или в пределах удвоенной или утроенной среднеквадратичной флуктуации, либо в каких-то других не больших пределах.

Небольших — потому что при больших отклонениях от среднего мы будем иметь дело, в сущности, уже с микросостояниями, реализующими какие-то неоднородные и, стало быть, неравновесные макроскопические состояния. Этих последних у системы с заданными значениями V , N , E может быть, в свою очередь, сколько угодно, и по отношению к каждому из них возникает тот же вопрос: до каких отклонений от среднего величину локального параметра следует считать еще относящейся к данному макроскопическому состоянию?

Ясно, что при ответе на этот вопрос возможен некоторый произвол. Но если его устранить и как-то условиться, какие отклонения от среднего считать еще малыми, станет возможным говорить о вполне определенном числе микросостояний \tilde{G} , реализующих данное макроскопическое состояние. Это число \tilde{G} является важной характеристикой макроскопического состояния и называется его *статистическим весом* или, короче, *статвесом*.

Оказывается, допустимые диапазоны флуктуаций локальных макроскопических параметров, фиксирующих величину статвеса, можно разом установить для всех таких параметров, потребовав, чтобы статвес обладал свойством *мультипликативности*.



Это означает, что статвес какого-нибудь макроскопического состояния всей системы должен быть равен произведению статвесов соответствующих макроскопических состояний ее подсистем.

Посмотрим, каким образом это требование связано с ограничением величины флуктуаций.

Если бы мы строго зафиксировали локальные параметры подсистем и тем самым полностью исключили флуктуации, то между движениями частиц различных подсистем не было бы никаких корреляций. Каждое микросостояние одной подсистемы осуществлялось бы независимо от того, в каких микросостояниях находятся другие. Поэтому в этом случае число микросостояний всей системы было бы в точности равно произведению чисел возможных микросостояний ее подсистем*).

Но когда параметры подсистем не фиксированы, как это и бывает в действительности, подобной мультипликативности у числа микросостояний, вообще говоря, не существует. Потому что если возможны большие флуктуации, то подсистемы не могут изменять свои состояния совсем независимо друг от друга, даже если взаимодействие между ними слабо. Когда одна частица газа, например, получит всю его энергию, остальные не смогут двигаться как хотят. Они обязаны будут остановиться**).

Поэтому, требуя, чтобы статвес был мультипликативным, мы продолжаем считать подсистемы независимыми и при наличии флуктуаций. Но это значит, что мы исключаем из рассмотрения случаи, когда флуктуации велики. Тем самым мы фактически ограничиваем их допустимую величину и фиксируем тот их уровень, при котором значения локальных макроскопических параметров еще можно относить к данному макроскопическому состоянию.

В § 4 гл. 7 мы увидим, что это требование полностью определяет величину статвеса. Но сейчас нам еще рано стремиться к абстрактной общности. Вместо этого, используя самые простые соображения, мы покажем в оставшихся параграфах данной главы, как связан с другими макроскопическими характеристиками статвес равновесного состояния простейших макроскопических объектов.

*) Мы использовали этот факт в § 3 гл. 1, когда распределяли энергию по двум половинам системы и смотрели, сколько при этом получается микросостояний у всей системы в целом.

**) Поэтому утверждение о том, что причиной независимого поведения подсистем является слабость взаимодействия между ними, нужно уточнить, добавив: и громадность их числа, приводящая к малости флуктуаций.



2. Статвес является важнейшим макроскопическим параметром, в каком-то смысле — единственным в своем роде. Невозможно понять тепловые свойства, невозможно описать тепловые явления, пользуясь только чисто механическими величинами типа энергии, объема, числа частиц или давления. Потому что все эти, прекрасные сами по себе, величины не ощущают самого главного: различия между равновесными и неравновесными состояниями. Объем, энергия, число частиц и т. д. могут оставаться неизменными, а состояние системы будет тем не менее меняться, если вначале оно не было равновесным. Меняться в направлении роста статвеса.

Мультипликативность статвеса делает его непохожим на другие макроскопические величины. Поэтому для описания соответствующих свойств системы чаще употребляют связанную с ним величину

$$S = \ln \tilde{G}, \quad (3.4)$$

которую называют *энтропией*.

Преимущество энтропии связано с ее аддитивностью. Поскольку статвес системы \tilde{G} равен произведению $\tilde{G}_1 \cdot \tilde{G}_2 \cdot \tilde{G}_3 \dots$ статвесов подсистем, энтропию любого состояния системы, S , можно представить в виде суммы энтропий, характеризующих состояния отдельных подсистем:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$$

Тем самым энтропия становится совсем похожей на такие «естественные» экстенсивные величины, как внутренняя энергия, объем или число частиц.

И в действительности ее существование было обнаружено сначала на чисто макроскопическом пути, при анализе вопроса о том, какую максимальную работу можно получить от тепловых машин. Этот анализ проделал впервые Карно, а завершил через тридцать лет Клаузиус. Клаузиус же придумал и само это название — энтропия. Микроскопический смысл энтропии был раскрыт Больцманом, и формула, связывающая ее величину с логарифмом статвеса, высечена на его надгробном камне.

3. Из того, что мы знаем о равновесных и неравновесных состояниях, следует, что при переходе от вторых к первым энтропия увеличивается и достигает максимального значения в состоянии термодинамического равновесия. Поскольку в изолированной системе все переходы идут именно в этом направле-



нии, мы получаем, таким образом, количественную формулировку второго закона термодинамики: *энтропия изолированной системы не может убывать*.

В макроскопически больших изолированных системах суммарный статвес всех неравновесных состояний пренебрежимо мал по сравнению со статвесом равновесного состояния. Поэтому этот последний практически равен полному числу возможных микросостояний системы.

Представление об энтропии будет играть важную роль в следующем изложении. Мы увидим, как, используя свойство максимальности энтропии в состоянии термодинамического равновесия, нам удастся шаг за шагом понять все тепловые свойства вещества.

Но прежде чем это делать, полезно получить некоторое представление о том, как можно вычислить статвес и как выглядит энтропия равновесного состояния некоторых простейших макроскопических объектов.

§ 2. Энтропия равновесного состояния идеального газа

1. Будем рассматривать в качестве подсистемы отдельную молекулу газа. Число микросостояний молекулы определяется совокупностью возможных значений трех ее координат, x , y , z , и трех проекций ее импульса, p_x , p_y , p_z (*). Мы будем считать, что шесть этих величин, три координаты и три проекции импульса, могут меняться независимо друг от друга. Это заведомо справедливо по отношению к координатам (если только газ не находится в каких-то внешних полях). Проекции же импульса можно считать независимыми по той же причине, по которой можно считать независимыми отдельные подсистемы: пока ни одна из этих проекций не становится аномально большой, их значения никак не скоррелированы. Но очень большими им становиться не с чего при большом числе частиц и почти полном отсутствии взаимодействия между ними. Мы обсуждали этот вопрос в предыдущем параграфе.

Поэтому число микросостояний молекулы должно быть пропорционально произведению интервалов $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z$, в пределах которых заключены соответствующие величины. Но

*) Для простоты мы рассматриваем большей частью одноатомные газы.



произведение $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ есть просто объем V сосуда, в котором заключен газ. Компоненты же импульса в равновесном состоянии флуктуируют около своих средних значений $\langle p_x \rangle = \langle p_y \rangle = \langle p_z \rangle = 0$, и размах этих флуктуаций определяется дисперсиями $\langle \Delta p_x^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle$, $\langle \Delta p_y^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle$, $\langle \Delta p_z^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle$. Об этом мы говорили в § 3 гл. 2.

Отсюда для интервалов Δp_x , Δp_y , Δp_z , в пределах которых заключены компоненты импульса молекул, получаем оценку:

$$\Delta p_x = B \sqrt{\langle p_x^2 \rangle} \quad (3.2)$$

и аналогичные выражения для Δp_y и Δp_z . Здесь B — некоторая постоянная, как принято говорить, порядка единицы. Многим больше или многим меньше эти интервалы просто не могут быть.

Если ввести в рассмотрение среднюю энергию $u_x = \langle p_x^2 \rangle / 2m$, связанную с движением молекулы вдоль оси x , и аналогичные энергии u_y и u_z и воспользоваться оценками типа формулы (3.2), ставшей \tilde{g} такого «макроскопического» состояния нашей подсистемы — отдельной молекулы, которое характеризуется величинами средних энергий движения u_x , u_y , u_z , можно записать в виде

$$\tilde{g} = \text{const} \cdot V \sqrt{u_x u_y u_z}. \quad (3.3)$$

Это и есть число статистически доступных состояний молекулы, т. е. тех, в пределах которых она находится подавляющую часть времени при заданных u_x , u_y , u_z .

2. Мы специально игнорировали до сих пор тот факт, установленный нами в § 2 гл. 2 из эмпирического закона Паскаля, что в равновесном состоянии $u_x = u_y = u_z$. Мы продемонстрируем сейчас, что этот закон является следствием: а) нашего предположения о независимости движений в трех различных направлениях; б) второго закона термодинамики.

Рассмотрим для этого различные макроскопические состояния газа: как равновесные, так и неравновесные, характеризующиеся одной и той же средней энергией частиц u . И не будем заранее предполагать, что $u_x = u_y = u_z$. Позволим частицам самим выбирать такое направление движения, какое им хочется. Мы знаем, что из всех этих состояний равновесное будет соответствовать максимуму возможных микросостояний системы, а это значит — максимуму величины \tilde{g} , определяемой формулой



(3.3). Но при заданном значении суммы $u_x + u_y + u_z = u$ произведение $u_x u_y u_z$ будет максимальным как раз при $u_x = u_y = u_z^*$.

Учитывая сказанное, формулу (3.3) можно переписать в виде

$$\tilde{g} = \text{const} \cdot V u^{3/2}. \quad (3.4)$$

Если газ находится в равновесном состоянии, то все молекулы будут характеризоваться одной и той же средней энергией $u = E/N$, где E — полная энергия газа, N — число частиц. И для каждой из них будет справедлива формула (3.4).

3. Рассмотрим теперь подсистему, состоящую из двух каких-то молекул. Если бы молекулы были обычными шариками, число микросостояний такой подсистемы было бы равно \tilde{g}^2 , потому что каждая комбинация какого-то состояния первой молекулы (числом \tilde{g}) с каким-то состоянием второй (тоже числом \tilde{g}) давала бы одно микросостояние подсистемы.

В действительности, однако, дело обстоит чуть-чуть хитрее. Оказывается, что когда мы следим за одинаковыми микроскопическими частицами — одинаковыми молекулами или атомами, за электронами, нейтронами и т. д., мы можем различать их только в том случае, когда они все время находятся в разных точках пространства. Если же они, двигаясь, могут подходить друг к другу достаточно близко, т. е. сталкиваться, то после этого мы уже *в принципе* не можем сказать, какая из них куда направилась.

Ясно, что такая возможность имеется у молекул газа. Поэтому такая комбинация, когда первая молекула находится в состоянии i , а вторая — в состоянии k , дает микросостояние подсистемы, не отличимое от микросостояния с переставленными частицами, когда первая из них находится в состоянии k , а вторая — в состоянии i . Таким образом, эти две комбинации, (i, k) и (k, i) , дают не два микросостояния подсистемы, а только одно, в котором одна из молекул, не важно какая, находится в состоянии i , а вторая — в состоянии k . И только при $i = k$, т. е. когда обе частицы получают близкие координаты и близкие

*) В самом деле, представим u_x, u_y, u_z в виде $u_x = u(1 + \alpha)/3$, $u_y = u(1 + \beta)/3$, $u_z = u(1 + \gamma)/3$, где α, β, γ — произвольные числа из интервала $(-1, +2)$, такие, что $\alpha + \beta + \gamma = 0$. Поскольку при $x \ll 1$ приближенно $\ln(1 + x) \approx x - x^2/2$, при малых α, β, γ можно записать

$$\ln u_x u_y u_z \approx \text{const} - (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)/2.$$

Отсюда видно, что произведение $u_x u_y u_z$ уменьшается при любых отклонениях α, β, γ от нуля.

импульсы и оказываются в одном и том же состоянии, микросостояние подсистемы представляется одной комбинацией (i, i) .

Но полное число пар типа (i, k) равно \tilde{g}^2 , а пар типа (i, i) будет только \tilde{g} . Поэтому при $\tilde{g} \gg 1$ последними можно пренебречь и сказать, что число микросостояний подсистемы двух молекул будет $\approx \tilde{g}^2/2$. Таким образом, система из двух неразличимых молекул имеет приблизительно вдвое меньше микросостояний, чем система из двух различимых молекул.

4. Точно так же в системе N молекул любые комбинации их состояний, которые отличаются лишь перестановкой частиц, будут соответствовать одному и тому же микросостоянию системы. Мы не можем утверждать, что первая частица находится в состоянии i , вторая — в состоянии k , третья — в состоянии l и т. д., а только то, что одна из частиц, не важно, какая, находится в состоянии i , другая — в состоянии k , еще одна — в состоянии l и т. д.

Но число способов, которыми можно переставить между собой N молекул, равно $N!$ *). Поэтому число различных микросостояний системы N молекул, каждая из которых может находиться в \tilde{g} состояниях равно не \tilde{g}^N , а приблизительно $\tilde{g}^N/N!$. Приближение опять заключается в том, что мы пренебрегаем такими случаями, когда две или более молекул оказываются в одном состоянии.

Впредь мы и будем пользоваться таким приближением. Для его справедливости нужно, очевидно, чтобы число микросостояний \tilde{g} каждой молекулы было много больше числа молекул N . Это приближение называют *классическим*, поскольку в классической теории множество состояний несчетно, и потому две (или более) молекулы никогда не могут попасть в одно и то же состояние: у двух случайных чисел не может оказаться одинаковым бесконечное число их десятичных знаков. Условия классического приближения хорошо выполняются для обычных газов при любых их плотностях.

5. Используя теперь величину \tilde{g} из формулы (3.4), получим, что в классическом приближении равновесный статвес газа из N молекул

$$\tilde{G} = \frac{1}{N!} (\text{const} \cdot V u^{3/2})^N. \quad (3.5)$$

*) Сколькими способами можно разместить N молекул по N местам? Первую молекулу можно разместить N способами. Вторую — при заданном расположении первой — $N-1$ способами. Третью — при заданном расположении первых двух — $N-2$ способами, и т. д. Произведение всех этих чисел и дает полное число перестановок.



Это выражение можно упростить, воспользовавшись приближенной формулой Стирлинга, справедливой при больших N : $N! \simeq (N/e)^N$, где e — основание натуральных логарифмов*). Таким образом найдем

$$\tilde{G} = (\text{const} \cdot V u^{3/2} / N)^N. \quad (3.6)$$

Отсюда, воспользовавшись определением (3.4), для энтропии идеального газа получаем

$$S = N \left(\ln v + \frac{3}{2} \ln u + \text{const} \right), \quad (3.7)$$

где $v = V/N$ — объем, приходящийся на одну молекулу.

Хотя наши вычисления носили скорее качественный характер, конечная формула (3.7) — точная в том смысле, что в классической теории ничего более точного получить нельзя. Связано это с тем, что в классической теории, как было отмечено в § 3 гл. 1, буквальное представление о числе микросостояний, одной ли частицы или всего газа в целом, не имеет смысла. Можно говорить только о какой-то величине типа объема множества микросостояний, которой должен быть пропорционален статвес. Поэтому в выражении для энтропии здесь неизбежно появляется неизвестная константа, вычислить которую *в принципе* невозможно. Это и приводит к тому, что наше неумение точно вычислить величину \tilde{g} по формуле (3.4) оказывается запрятанным в константе формулы (3.7) и никак себя не проявляет.

Из формулы (3.7) видно, что при постоянстве таких интенсивных параметров, как плотность частиц, $n = 1/v$, и их средняя энергия, u , энтропия, как и должно быть вследствие ее аддитивности, пропорциональна числу частиц в системе. Удобно поэтому ввести ее величину, $s = S/N$, приходящуюся на одну частицу:

$$s = \ln v + \frac{3}{2} \ln u + \text{const}. \quad (3.8)$$

Очень простое и легко запоминающееся выражение.

*) Приближение $N! \simeq N^N$ дает слишком завышенные значения для факториала. Можно попробовать поэтому аппроксимацию $N! \simeq (N/a)^N$, определяя a из условия $(N+1)!/N! = N+1$. Подставляя сюда приближение для $N!$ и для $(N+1)! \simeq [(N+1)/a]^{N+1}$, получим $a = (1+1/N)^N \rightarrow e$ при $N \rightarrow \infty$.



§ 3. Газ Ван-дер-Ваальса

1. *Реальный газ* отличается от идеального тем, что его молекулы взаимодействуют не только при столкновениях. Между каждой парой молекул существует взаимодействие, энергия которого $w(r)$ зависит от расстояния r между ними примерно так, как это показано на рис. 3.1 для неона и аргона*). Из этого рисунка видно, что молекулы слегка притягиваются, пока они находятся не очень близко друг от друга, но начинают сильно отталкиваться при сближении, когда расстояние между ними становится порядка их ван-дер-ваальсовского диаметра d_B . Видно также, что силы притяжения довольно быстро спадают с расстоянием, так что реально каждая молекула ощущает присутствие только ближайших соседей, находящихся в пределах *радиуса действия* межмолекулярных сил (что-то около 5–6 Å для Ne и 9–10 Å для Ar). Влияние же остальных передается косвенным путем через цепочку промежуточных молекул.

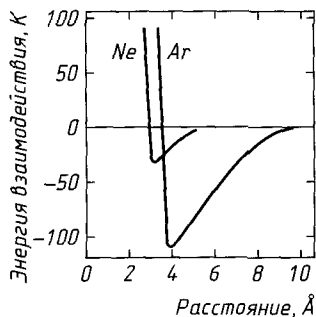


Рис. 3.1

Потенциальную энергию молекулы ϵ_p , возникающую из-за ее взаимодействия с остальными частицами, можно найти, суммируя все энергии типа $w(r)$. Ясно, что ее величина зависит прежде всего от природы частиц, составляющих газ. Ясно далее, что она будет тем больше, чем больше плотность газа, а ее влияние на движение молекул будет тем сильнее, чем меньше их кинетическая энергия. Мы увидим скоро, что эта последняя определяется только температурой. Поэтому при низких температурах и/или при больших плотностях газа, а тем более в жидкостях молекулы уже нельзя считать независимыми. Энергия каждой из них определяется в таких условиях не только ее собственным состоянием, но и положением остальных молекул.

Тем не менее и в плотных газах, и в жидкостях независимые подсистемы, конечно, существуют. Их можно получить, например, разбив весь объем газа или жидкости на части, ли-

*) Сведения о межмолекулярных силах можно получать либо из квантово-механических расчетов, либо из опыта, например по поведению соответствующих газов или изучая рассеяние молекул на молекулах.



нейные размеры которых велики по сравнению с радиусом действия межмолекулярных сил. Ввиду чрезвычайной малости последнего число таких частей можно сделать очень большим. В то же время суммарная энергия молекул, находящихся в пределах каждой из них, будет много больше энергии их взаимодействия с молекулами соседних частей, потому что это взаимодействие связано с относительно небольшим числом молекул, находящихся вблизи границ раздела между частями. Поэтому движение молекул, принадлежащих разным частям, будет происходить практически независимо друг от друга.

Конечно, такие тривиальные почти независимые подсистемы существуют в любом макроскопическом объекте, частицы которого взаимодействуют посредством короткодействующих сил. Их существованием можно объяснить, почему к ним применимы представления статистической физики, но они мало помогают при подсчете числа возможных микросостояний, поскольку сами содержат довольно много частиц.

2. Один из способов обойти возникающие затруднения, не отказываясь полностью от учета взаимодействия между частицами, был придуман Ван-дер-Ваальсом. Он заключается в том, чтобы заменить истинную энергию этого взаимодействия ϵ_p ее величиной, усредненной по всем возможным положениям частиц. Такая процедура «развязывает» частицы друг от друга и делает их движения независимыми. Ее называют *приближением среднего поля*.

При этом усреднять предлагается энергию притяжения, действующую между частицами на расстояниях, больших d_B . А отталкивание между ними учесть тем, что запретить им подходить друг к другу ближе, чем на расстояние d_B и уменьшить тем самым средний объем v , приходящийся на одну молекулу, на величину b порядка объема самой молекулы.

Ясно, что средняя энергия притяжения молекулы к своим соседям u_p будет пропорциональна плотности числа молекул n и ее можно записать в виде

$$u_p = -an = -a/v,$$

где $a > 0$ — некоторая постоянная; $v = 1/n$ — объем, приходящийся на одну частицу. Полная же средняя энергия частицы u будет теперь иметь вид

$$u = u_k - a/v, \quad (3.9)$$

где $u_k = \langle p^2 \rangle / 2m$ — средняя энергия ее поступательного движения.



Число состояний частицы в условиях термодинамического равновесия будет по-прежнему определяться величиной доступного для нее объема, равного теперь $v-b$, и интервалами Δp_x , Δp_y , Δp_z , в пределах которых заключены компоненты ее импульса. Эти интервалы будут связаны со средней кинетической энергией частицы u_k теми же соотношениями, что и в случае идеального газа.

Мы получим поэтому выражение для энтропии равновесного состояния газа Ван-дер-Ваальса, заменив в формуле (3.8) v на $v-b$ и энергию u на u_k , определяемую из формулы (3.9). Таким образом, для энтропии, приходящейся на одну частицу, получим

$$s = \ln(v-b) + \frac{3}{2} \ln\left(u + \frac{a}{v}\right) + \text{const.} \quad (3.10)$$

Оценке величины b посвящена задача 2 гл. 3. Но ввиду грубости ван-дер-ваальсовского приближения константы a и b лучше не вычислять, а рассматривать как эмпирические параметры, величина которых должна определяться экспериментально для каждого реального газа. Величина a для разных газов лежит в пределах $10^3-10^6 \text{ К}\cdot\text{Å}^3$, а b имеет порядок 10^2 Å^3 . Ценность же этого приближения в том, что оно позволяет получить качественно верное представление о поведении реальных газов и отчасти даже жидкостей.

§ 4. Простейшая модель твердого тела

1. Может случиться, что потенциальная энергия притяжения между частицами в минимуме кривой на рис. 3.1 окажется много больше их кинетической энергии. Тогда частицы уже не смогут свободно перемещаться в пределах предоставленного им объема. Они окажутся «привязанными» друг к другу, и все, что им будет позволено, — это слегка колебаться около своих положений равновесия.

Именно такая ситуация и осуществляется в твердых телах. Мы получим поэтому простейшую модель твердого тела, если расположим в фиксированных точках пространства N атомов, которые почти независимо друг от друга совершают небольшие колебания около положений равновесия. Колеблющийся атом называют *осциллятором*. А твердое тело в этой модели можно



назвать газом осцилляторов. Газом — в том смысле, что эти осцилляторы колеблются почти независимо друг от друга.

2. Наши дальнейшие рассуждения будут совершенно аналогичны соответствующим рассуждениям § 2, потому что качественно поведение газа осцилляторов ничем не отличается от поведения газа молекул, только конкретные числа будут другие.

Для описания состояний осциллятора, наряду с компонентами p_x, p_y, p_z импульса p , удобнее использовать не координаты колеблющегося атома, а компоненты x, y, z его смещения r от положения равновесия. Если бы осциллятор был совершенно изолированным, его колебания были бы регулярными, и значения $r(t)$ и $p(t)$ были бы жестко скоррелированы: в каждый момент времени атом находился бы в определенном положении и имел бы определенный импульс.

В действительности, однако, колеблющийся атом твердого тела подвергается непрерывному случайному воздействию со стороны своих соседей. Поэтому жесткая связь между смещениями и импульсами разрушается: атом может попадать в данное положение, имея различные импульсы, и, наоборот, при данной величине импульса находиться в разных положениях. Это приводит к тому, что все величины: x, y, z, p_x, p_y, p_z — становятся случайными и практически независимыми.

Число статистически доступных состояний осциллятора, т. е. его статвес \tilde{g} , будет определяться в таких условиях произведением интервалов $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z$, в пределах которых заключены значения соответствующих переменных. Нам нужно установить поэтому, чем будет определяться величина этих интервалов в состоянии термодинамического равновесия.

По тем же соображениям, что в § 2 гл. 3, можно заключить, что эти интервалы будут связаны со средними квадратами соответствующих величин соотношениями типа (3.2), поскольку осциллятор в среднем никуда не движется, и все средние значения компонент смещений и импульсов равны нулю. Но средний квадрат любой компоненты импульса, $\langle p_\alpha^2 \rangle$ ($\alpha = x, y, z$) по-прежнему связан со вкладом $u_{k\alpha} = \langle p_\alpha^2 \rangle / 2m$ в среднюю кинетическую энергию колебаний, а средний квадрат смещения $\langle \alpha^2 \rangle$ можно связать со вкладом $u_{p\alpha} = k_\alpha \langle \alpha^2 \rangle / 2$ в среднюю потенциальную энергию. Здесь k_α — обычный коэффициент жесткости, который может быть разным в разных направлениях. Величину $u_{p\alpha}$ удобнее, впрочем, выразить через частоту колебаний $\omega_\alpha = \sqrt{k_\alpha / m}$ в направлении оси α : $u_{p\alpha} = m\omega_\alpha^2 \langle \alpha^2 \rangle / 2$.

Учитывая сказанное, статвес равновесного состояния осциллятора можно представить в виде

$$\tilde{g} = \text{const} \cdot \sqrt{u_{kx} u_{ky} u_{kz} u_{px} u_{py} u_{pz}} / \omega_x \omega_y \omega_z. \quad (3.11)$$

Мы не включили частоты ω_x , ω_y , ω_z в постоянную, фигурирующую в формуле (3.11), поскольку они, вообще говоря, зависят от средних расстояний между атомами и поэтому меняются при изменении объема тела. Массу же атома мы не оставили в этой формуле в явном виде, поскольку она ни от чего не зависит.

По аналогии с § 2 гл. 3 теперь можно сделать вывод, что в равновесном состоянии все вклады в полную среднюю энергию осциллятора u_v , фигурирующую в формуле (3.11), должны быть одинаковыми, поскольку u_v должна оставаться неизменной в любом макроскопическом состоянии с заданной величиной внутренней энергии. Мы видим, таким образом, что энергия теплового движения и в этом случае в среднем распределяется поровну между колебаниями в трех различных направлениях и что, более того, каждое такое колебание характеризуется равенством средней кинетической и средней потенциальной энергии.

Отметим, что в рамках нашего классического приближения*) равноправность различных направлений вовсе не связана с изотропией других свойств тела. Например, частоты колебаний ω_x , ω_y , ω_z вовсе не обязаны быть одинаковыми. Эта равноправность есть следствие лишь независимости соответствующих случайных величин, описывающих состояние осциллятора, и второго закона термодинамики.

Таким образом, формулу (3.11) можно переписать в виде:

$$\tilde{g} = \text{const} \cdot (u_v / \omega)^3, \quad (3.12)$$

где мы ввели среднюю геометрическую частоту $\omega = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{1/3}$.

Поскольку разные осцилляторы в нашей модели всегда находятся в разных точках пространства, то тем самым они различаются между собой. Поэтому статвес системы N осцилляторов будет просто

$$\tilde{G} = [\text{const} \cdot (u_v / \omega)^3]^N. \quad (3.13)$$

Отсюда, используя определение (3.1), вычисляем энтропию рав-

*) О том, что происходит, когда оно нарушается, мы поговорим в гл. 8.



новесного состояния рассматриваемой модели твердого тела:

$$S = N \cdot (3 \ln u_v - 3 \ln \omega + \text{const}). \quad (3.14)$$

Хотя наши вычисления снова были лишь качественными, полученная конечная формула (3.14) — опять точная в том смысле, что в рамках классического приближения вычислить неизвестную нам константу все равно нельзя. Мы увидим позже, что это приближение справедливо, если только температура тела не очень низка, и в гл. 8 познакомимся с более совершенной теорией.

Как и в случае газа Ван-дер-Ваальса, энтропию твердого тела можно выразить через полную среднюю энергию атома $u = E/N$, где E — внутренняя энергия тела. Величина u складывается из рассмотренной средней энергии колебаний u_v и энергии связи u_b :

$$u = u_v - u_b. \quad (3.15)$$

Энергия связи $u_b > 0$ есть та энергия, которую нужно затратить, чтобы удалить атом из тела. Ту же энергию атом отдает, когда попадает внутрь тела. Эта энергия тоже зависит от расстояния между атомами и поэтому наряду с частотой колебаний определяет зависимость энтропии от объема. Подставив u_v из формулы (3.15) в выражение для энтропии (3.14), получим в расчете на одну частицу:

$$s = 3 \ln(u + u_b) - 3 \ln \omega + \text{const}. \quad (3.16)$$

§ 5. Распределение энергии по различным независимым «резервуарам»

1. В равновесном состоянии система выглядит максимально однородной и каждая ее часть, содержащая одинаковое число частиц, имеет одинаковые характеристики, в частности одинаковую среднюю энергию. Этот опытный факт, о котором мы говорили в § 1 гл. 1, лежал в основе наших дальнейших рассуждений. В § 3 гл. 1 мы поняли, что с микроскопической точки зрения такая однородность равновесного состояния устанавливается потому, что ему соответствует подавляющее число возможных микросостояний системы.

В §§ 2 и 4 гл. 3 мы продвинулись чуть дальше и установили факт, который не был «заложен» в нашу картину заранее. Мы



установили, что в равновесном состоянии в среднем одинакова не только полная энергия частиц, но и каждая часть этой энергии, связанная с одной из проекций импульса или с одной из координат.

В сущности, это происходит по той же причине, по которой энергия равномерно распределяется между одинаковыми подсистемами. Поскольку проекции импульса частиц и их координаты могут меняться независимо друг от друга, соответствующие вклады в энергию тоже меняются независимо и их просто невозможно отличить от вкладов подсистем. Как следствие статвес системы имеет вид произведения множителей, каждый из которых относится к одному из таких вкладов. И поскольку каждый из этих множителей оказывается одинаковой функцией соответствующей средней энергии, требование максимальности статвеса влечет за собой равенство этих последних.

Конечно, есть еще один момент, весьма существенный во всей этой теории, — классический характер наших рассуждений. Он приводит к тому, что все результаты, полученные в настоящей главе, за исключением, разумеется, определений статвеса и энтропии в § 1 гл. 3, справедливы лишь при не очень низких температурах. Подробнее мы поговорим об этом в гл. 8. А сейчас будем считать, что необходимые условия справедливости классического приближения выполнены.

Рассмотренные нами случаи демонстрируют общее свойство внутренней энергии равномерно распределяться в равновесном состоянии по различным эквивалентным и независимым «резервуарам». Независимый резервуар — это такая часть полной энергии системы, которая зависит только от «своих» координат и/или импульсов и не зависит от «чужих». Если эти вклады еще одинаковым образом зависят от своих переменных, их называют эквивалентными.

Можно сказать, что в §§ 2 и 4 гл. 3 мы установили, что в равновесном состоянии полная энергия равномерно распределяется по резервуарам кинетической и потенциальной энергии, связанным с каждой из возможных степеней свободы. Но легко понять, что наше доказательство справедливо и для любых других эквивалентных и независимых резервуаров энергии.

2. Пользуясь указанными признаками независимости и эквивалентности резервуаров, можно увидеть много других случаев проявления обсуждаемой закономерности. Пусть, например, газ состоит из N_1 частиц одного сорта и N_2 — другого. Поскольку



вклады в полную энергию от частиц обоих типов независимы и эквивалентны, средние энергии их движения должны быть одинаковыми.

Этот результат совершенно не зависит от того, как сильно различаются массы частиц. Поэтому он годится для любого тела, даже макроскопического, которое находится в равновесии с газом. Центр масс такого тела будет совершать случайное движение, средняя энергия которого будет равна средней энергии любой частицы газа.

Средняя энергия молекул различных газов будет одинакова и в том случае, когда газы не перемещаны, а пространственно разделены, но могут обмениваться энергией, например, через стенки сосудов. Если при этом в разных сосудах еще одинаковы и давления, то в соответствии с формулой (2.6) будет одинакова и плотность частиц в них. Таким образом, мы получаем, как говорят, *из первых принципов* эмпирический закон Авогадро, о котором шла речь в § 1 гл. 2.

Еще один интересный результат можно получить, если рассмотреть как единую систему газ вместе со стенками сосуда, в котором он находится. Полная энергия такой системы будет складываться из кинетической энергии молекул газа, кинетической и потенциальной энергии осцилляторов, представляющих колебания атомов в стенках, энергии связи этих атомов, которая была введена формулой (3.15), и, возможно, энергии взаимодействия между молекулами газа, если он не очень идеален. Эти две последние энергии никак не влияют на число возможных микросостояний системы, и поэтому мы можем их игнорировать, равно как и энергию взаимодействия между газом и стенками, которую можно считать пренебрежимо малой. Остальные же вклады в полную энергию независимы и эквивалентны.

Поэтому в равновесном состоянии будут одинаковыми: 1) средняя кинетическая энергия молекул газа, 2) средняя кинетическая энергия осцилляторов, 3) их средняя потенциальная энергия. При нормальных условиях все они должны быть равны приблизительно $4 \cdot 10^2$ К — величине, которую мы установили в § 2 гл. 2 для средней кинетической энергии молекул газа.

Мы можем теперь оценить, сколько энергии приходится в среднем при нормальных условиях на любой вклад в полную энергию, квадратичный по одной из координат или по одной из компонент импульса. Если обозначить этот вклад через u_0 ,

то из сказанного выше следует, что $3u_0 \approx 4 \cdot 10^2$ К. Отсюда

$$u_0 \approx 1,5 \cdot 10^2 \text{ К.} \quad (3.17)$$

3. Нужно теперь подчеркнуть, что вовсе не любые слабые, на которые можно разбить полную энергию, будут автоматически независимыми. Рассмотрим, например, газ, составленный из жестких двухатомных молекул. Энергию такой молекулы можно, конечно, записать в виде

$$\varepsilon = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m},$$

где p_1 и p_2 — импульсы соответственно первого и второго атомов молекулы. Но это не значит, что при нормальных условиях средняя энергия молекулы будет равна $6u_0$, потому что не все компоненты импульсов p_1 и p_2 независимы.

Проще всего это увидеть, перейдя в систему отсчета, связанную с центром масс молекулы (рис. 3.2). В этой системе импульс каждого из атомов всегда перпендикулярен к оси молекулы и имеет поэтому только две составляющие, p_θ и p_φ , которые могут меняться независимо друг от друга. Кроме того, импульсы обоих атомов всегда равны по величине и противоположны по направлению. Поэтому энергию их вращения можно представить в виде:

$$\varepsilon_r = \frac{2p_\theta^2}{2m} + \frac{2p_\varphi^2}{2m}.$$

Отсюда следует, что полная энергия молекулы $\varepsilon = \Pi^2/4m + \varepsilon_r$, где Π — импульс центра масс, в действительности состоит не из шести, а из пяти независимых и эквивалентных вкладов (три вклада — от движения центра масс). Поэтому в среднем при нормальных условиях она будет равна $5u_0$.

Нужно отметить далее, что не является очевидным и сам выбор числа независимых вкладов в энергию.

Почему бы, например, не учесть вращение атомов одноатомного газа или твердого тела? А в случае двухатомного газа почему нужно учитывать вращение молекулы и не учитывать возможные колебания ее атомов около центра масс? Ведь если такие колебания происходят (а почему бы им не происходить?), то в энергии у молекулы появятся еще два независимых вкла-

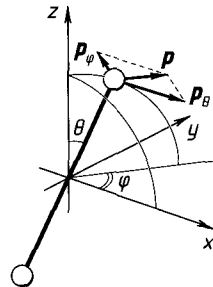


Рис. 3.2



да, связанных с кинетической и потенциальной энергией этих колебаний. Тогда средняя энергия двухатомной молекулы станет при нормальных условиях равной $7u_0$, а не $5u_0$.

Классическая теория не дает никакого ответа на эти вопросы. Единственным критерием, оправдывающим выбор той или иной картины движения, является здесь согласие с экспериментом. И только квантовая теория в состоянии объяснить, почему некоторые движения иногда не проявляются. Мы познакомимся с этим объяснением в гл. 8.

Задачи к главе 3

1. В двух половинах изолированного сосуда находится идеальный газ одинаковой плотности n и под одинаковым давлением P . Как изменится энтропия системы после того, как будет убрана перегородка, разделяющая газ? Рассмотрите отдельно случаи одинаковых и различных газов.

Решение. а) Одинаковые газы. Поскольку плотность газа и средняя энергия частиц $u \propto P/n$ не меняются, $\Delta s = 0$. Что может измениться при смешении тождественных частиц?

б) Различные газы. Начальная энтропия системы в расчете на одну частицу:

$$s_n = 2 \left(\ln v + \frac{3}{2} \ln u + \text{const} \right).$$

Конечная энтропия:

$$s_k = 2 \left(\ln 2v + \frac{3}{2} \ln u + \text{const} \right).$$

Отсюда $\Delta s = 2 \ln 2$, как если бы оба газа независимо удваивали объем.

2. Считая молекулы жесткими шарами диаметром d_B , вычислить константу Ван-дер-Ваальса b . Газ считать достаточно разреженным и учитывать только парные столкновения молекул.

Решение. Объем, приходящийся на две молекулы в идеальном газе, $2v$, уменьшается из-за невозможности подойти им друг к другу на расстояние ближе чем d_B , на величину $(4\pi/3)d_B^3 = 8v_0$, где v_0 — объем самой молекулы. Таким образом, объем, приходящийся на две молекулы в газе Ван-дер-Ваальса, становится равным $2v - 8v_0$, и уменьшение объема, приходящегося на одну молекулу, составляет $b = 4v_0$.

3. Модуль Юнга твердых тел E имеет типичный порядок 10^{11} Н/м², а плотность ρ — 10 г/см³. Оценить характерную частоту колебаний атомов, приняв относительную атомную массу равной 50.

Решение. Модуль Юнга определяется соотношением (рис. 3.3): $\frac{\Delta L}{L} = \frac{F}{AE}$, где F — сила, приложенная к площади

A . Если межатомное расстояние равно a , то

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{N\Delta a}{Na} = \frac{\Delta a}{a}, \quad F = A \frac{f}{a^2},$$

где f — сила, действующая между каждой парой атомов. Отсюда коэффициент жесткости $k = f/\Delta a = Ea$, и частота колебаний $\omega = \sqrt{Ea/m}$. (Не нужно думать, что ω растет с увеличением a : при этом гораздо сильнее падает модуль Юнга.)

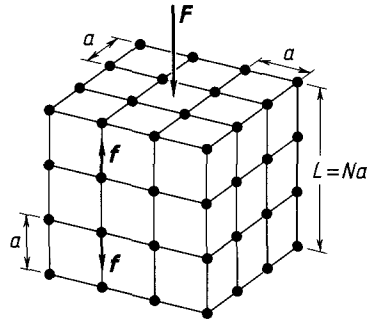


Рис. 3.3

Масса атома $m = 50/N_A \approx 10^{-22}$ г, плотность числа частиц $n = \rho/m \approx 10^{23}$ см⁻³. Среднее расстояние между частицами $a \approx n^{-1/3} \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см. Отсюда $\omega \approx 10^{13}$ Гц.

4. Воспользовавшись условиями и результатом предыдущей задачи, оценить амплитуду колебаний атомов в твердом теле при нормальных условиях.

Решение. При нормальных условиях средняя потенциальная энергия колебаний атома $m\omega^2\langle x^2 \rangle/2 = u_0 \approx 1,5 \cdot 10^2$ К. Отсюда $x_{\text{ск}} \approx 0,1$ Å.

5. Просачивание газа через пористую перегородку с размерами пор меньше или порядка длины свободного пробега называют эффузией. При этом макроскопические потоки отсутствуют, и молекулы просачиваются поодиночке. Поэтому число просочившихся молекул пропорционально числу молекул, столкнувшихся с перегородкой. Пусть в сосуде с такой стенкой находится смесь гелия с аргоном, причем начальная концентрация аргона составляет 1%. Оценить, какой будет его концентрация, когда давление в сосуде упадет в 10 раз. Считать, что просочившийся газ непрерывно откачивается снаружи.

Решение. В соответствии с решением задачи 2 гл. 2 число молекул двух сортов, сталкивающихся с единицей площади



в единицу времени, есть $z_1 = \frac{1}{2} n_1 \langle |v_{x1}| \rangle$ и $z_2 = \frac{1}{2} n_2 \langle |v_{x2}| \rangle$. Поэтому скорости изменения плотности молекул в сосуде имеют вид

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{\alpha}{2} n_1 \langle |v_{x1}| \rangle \quad \text{и} \quad \frac{dn_2}{dt} = \frac{\alpha}{2} n_2 \langle |v_{x2}| \rangle,$$

где α — неизвестный коэффициент пропорциональности. Отсюда

$$n_1 = n_{10} e^{-(\alpha/2) \langle |v_{x1}| \rangle t}, \quad n_2 = n_{20} e^{-(\alpha/2) \langle |v_{x2}| \rangle t}.$$

Так как $n_2 \ll n_1$, то давление в сосуде определяется только молекулами гелия. Поэтому $n_{1 \text{ кон}}/n_{10} = 0,1$. Отсюда $(\alpha/2) \langle |v_{x1}| \rangle t = \ln 10$. Таким образом,

$$\frac{n_{2 \text{ кон}}}{n_{20}} = (0,1)^{\langle |v_{x2}| \rangle / \langle |v_{x1}| \rangle}.$$

Так как средние энергии молекул одинаковы, то $\langle |v_{x2}| \rangle / \langle |v_{x1}| \rangle \simeq \sqrt{m_1/m_2} = \sqrt{0,1}$. Отсюда

$$\frac{n_{2 \text{ кон}}}{n_{1 \text{ кон}}} \simeq \frac{n_{20}}{n_{10}} 10^{(1-\sqrt{0,1})} \simeq 5\%.$$

Тебе дано бесстрастной мерой
Измерить все, что видишь ты.

А. Блок

Глава 4. ТЕМПЕРАТУРА И ДАВЛЕНИЕ

§ 1. Теплота и температура

1. Представление о температуре возникает у нас из ощущений. Холодное, теплое, горячее — вот первые три точки, которые мы устанавливаем на температурной шкале. Пользуясь этой очень несовершенной шкалой, мы открываем тем не менее, что многие свойства тел зависят от температуры. И это позволяет создать индикаторы, регистрирующие ее изменения, гораздо более точные, чем собственная ладонь.

Таким образом, термометры появились задолго до того, как мы узнали, что такое температура. Уже прекрасно умея ее измерять, мы никак не могли догадаться, почему температура двух тел устанавливается одинаковой после того, как они приводятся в соприкосновение друг с другом.

Такая ситуация, вообще говоря, характерна для физики. Температура тут не исключение. Со времен Ньютона мы спокойно оперируем понятиями, природа которых нам не совсем ясна. Мы прекрасно измеряем массу или заряд, но не знаем, что такое тяжесть или электричество, хотя масса — это мера тяжести, а заряд — электричества.

Древние с их абсолютным слухом, улавливающим малейший логический диссонанс, не могли себе такого позволить. Они начинали всегда с ответа на вопрос: что это такое? — пытались прежде всего определить предмет разговора и компенсируя недостаток сведений о нем собственной гениальностью. Поэтому, преуспев в математике (но так и не перешагнув через логическую пропасть, отделяющую дискретное от непрерывного), они ни на шаг не продвинулись в физике.

Современная физика началась тогда, когда вопрос: что это такое? — мы подменили вопросом: как это измерить? Ответ на этот второй вопрос тоже требует каких-то сведений о предмете



измерения. Но оказалось, что тут можно поначалу обойтись такими их крохами, которых совершенно не хватало для ответа на первый. Так в физику вошел эксперимент. И мы получили возможность целенаправленно переадресовывать наши вопросы природе.

Правильное представление о температуре досталось физике очень нелегко. История этого вопроса переплетается с историей открытия закона сохранения энергии и насчитывает столетний период проб и ошибок, озарений и яростных споров, сопровождавшихся личными оскорблениями, нервными расстройками и попытками самоубийств.

Но нам нет необходимости проходить весь этот путь заново. Мы знаем, что равновесное состояние термодинамической системы полностью описывается заданием ее внутренней энергии, объема и числа частиц. И поскольку объем и число частиц разных тел, находящихся в *тепловом контакте*, могут оставаться неизменными при выравнивании их температуры, мы должны заключить, что изменение последней происходит в этом случае только вследствие перераспределения между ними энергии.

Когда тепловой контакт обеспечивается соприкосновением двух тел, этот обмен энергией связан со случайными столкновениями молекул на границе их раздела. Однако непосредственное соприкосновение вовсе не обязательно, потому что тела могут обмениваться энергией посредством электромагнитного *теплового излучения*, даже находясь на значительном расстоянии друг от друга*). Существенно только, что при любой форме теплового контакта обмен энергией может происходить без изменения объема или формы тел, т. е. без непосредственного *силового* взаимодействия между ними. Эту энергию, которая передается от тела к телу таким немеханическим путем, называют *теплотой*.

Таким образом, количество тепла Q , переданное телу, объем которого поддерживается постоянным, можно выразить следующим образом:

$$Q = (\Delta U)_V. \quad (4.1)$$

Здесь индекс V служит напоминанием того, что изменение внутренней энергии тела происходит при неизменном его объеме и что, когда мы говорим о тепле, мы имеем в виду только

*) Одним из источников такого излучения являются случайные колебания электронов в проводниках, о которых шла речь в § 3 гл. 2.



способ, каким меняется внутренняя энергия, и ничего больше. Отметим, что согласно определению (4.1) количество тепла, сообщенное телу, может быть отрицательным. Это происходит, когда $(\Delta U)_V < 0$ и тепло на самом деле *отбирается* от тела. Для этого отданного тепла удобно ввести специальное обозначение: $H = -Q$.

2. Рассмотрим теперь процесс установления *теплового равновесия*, т. е. выравнивание температуры с количественной точки зрения. Если сделать тепловой контакт между телами достаточно слабым, можно добиться, чтобы скорость изменения их температуры стала сколь угодно мала. При этом можно считать, что каждое тело само по себе все время находится в состоянии термодинамического равновесия*). Эти состояния можно характеризовать соответствующими значениями энтропии S_1 и S_2 , которые будут функциями внутренних энергий тел U_1 и U_2 и их объемов V_1 и V_2 . В предыдущей главе мы видели на конкретных примерах, каким образом равновесная энтропия зависит от этих двух параметров.

Ясно далее, что в рассматриваемых условиях полная энергия E составной системы, состоящей из двух наших тел, будет с хорошей точностью равна сумме внутренних энергий этих тел**):

$$E = U_1 + U_2,$$

а полная энтропия S — сумме энтропий каждого тела:

$$S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2).$$

Полная внутренняя энергия изолированной системы двух тел, которые обмениваются теплом, должна оставаться постоянной, а ее полная энтропия должна возрасти, если первоначально температуры тел не были равны. Так как объемы обоих тел по условию остаются неизменными, единственной причиной изменения их энтропий S_1 и S_2 , а вместе с ними и полной энтропии системы будет перераспределение энергии между телами.

Пусть от тела 2 к телу 1 перешло небольшое количество тепла, так что энергия тела 1 изменилась на величину dU .

*) После того как мы разорвем тепловой контакт, практически ничего не будет меняться.

**) Мы используем для обозначения мгновенных значений энергии системы букву E , подсистемы — букву ϵ , а для обозначения их средних значений — буквы U и u . Мгновенная энергия изолированной системы E остается постоянной и равна своей средней величине U .



Изменение его энтропии можно тогда записать в виде

$$dS_1 = (\partial S_1 / \partial U_1)_V dU,$$

где индекс V и круглые значки дифференциалов совместно указывают, что производную энтропии по энергии нужно вычислять, считая объем постоянной величиной; а в остальном — это обычная производная. Так как полная энергия системы не меняется, энергия тела 2 изменится, в свою очередь, на величину $-dU$, а изменение его энтропии будет

$$dS_2 = -(\partial S_2 / \partial U_2)_V dU.$$

Полная же энтропия системы изменится на величину

$$dS = [(\partial S_1 / \partial U_1)_V - (\partial S_2 / \partial U_2)_V] dU. \quad (4.2)$$

Из этого выражения видно, что знак изменения полной энтропии зависит от знака разности $(\partial S_1 / \partial U_1)_V - (\partial S_2 / \partial U_2)_V$ и знака dU , определяющего направление теплового потока. Если $(\partial S_1 / \partial U_1)_V \geq (\partial S_2 / \partial U_2)_V$, то переход энергии от тела 2 к телу 1, при котором $dU > 0$, приводит к возрастанию энтропии системы и должен происходить самопроизвольно. Поэтому в среднем энергия тела 2 должна уменьшаться, а энергия тела 1 — возрастать, несмотря на случайный характер обмена энергией между ними. По общему соглашению считается, что при этом температура первого тела T_1 меньше температуры второго тела T_2 . Иными словами, мы уславливаемся считать, что энергия в виде тепла самопроизвольно переходит от тела с более высокой температурой к телу с менее высокой температурой.

Поскольку такое перераспределение энергии приближает систему к состоянию термодинамического равновесия, температуры тел должны выравниваться. Это значит, что температура первого тела должна увеличиваться, а температура второго — понижаться. Таким образом, наше соглашение о знаке неравенства $T_1 < T_2$ приводит к такому следствию: температура тел, объем которых поддерживается постоянным, всегда растет при увеличении их внутренней энергии и уменьшается при ее уменьшении.

В случае, когда $(\partial S_1 / \partial U_1)_V < (\partial S_2 / \partial U_2)_V$, полная энтропия будет возрастать при $dU < 0$, т. е. при переходе тепла от тела 1 к телу 2. Поэтому в среднем энергия тела 1 должна уменьшаться, а энергия тела 2 — возрастать. В силу нашего соглашения это значит, что температура первого тела больше, чем температура второго.



И наконец, при $(\partial S_1/\partial U_1)_V = (\partial S_2/\partial U_2)_V$ полная энтропия не будет меняться при случайных переходах небольшого количества тепла от одного тела к другому, и это означает, что она и так уже максимальна. При этом система двух тел находится в термодинамически равновесном состоянии, поэтому их температуры одинаковы.

3. Разобранные случаи можно представить в виде такой таблицы:

Соотношение между производными	Направление самопроизвольного потока тепла	Соотношение между температурами тел
$(\partial S_1/\partial U_1)_V > (\partial S_2/\partial U_2)_V$	2 → 1	$T_1 < T_2$; $1/T_1 > 1/T_2$
$(\partial S_1/\partial U_1)_V < (\partial S_2/\partial U_2)_V$	1 → 2	$T_1 > T_2$; $1/T_1 < 1/T_2$
$(\partial S_1/\partial U_1)_V = (\partial S_2/\partial U_2)_V$	1 ↔ 2	$T_1 = T_2$; $1/T_1 = 1/T_2$

Из сравнения первого столбца этой таблицы с третьим видно, что производная $(\partial S/\partial U)_V$ обладает такими же свойствами, как величина $1/T$, и по общему соглашению *абсолютная термодинамическая температура определяется равенством**)

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V. \quad (4.3)$$

Если для энтропии и внутренней энергии пользоваться величинами s и u , относящимися к одной частице, формулу (4.3) можно представить в виде

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_V. \quad (4.4)$$

Так как энтропия безразмерна, из этих определений следует, что термодинамическая температура имеет размерность энергии и ее можно измерять в эргах, джоулях, электронвольтах или кельвинах. Эта последняя единица — кельвин — была придумана в свое время специально для измерения температуры и чаще всего используется для этой цели. О способах измерения температуры и ее единицах мы поговорим подробнее в § 6.

*) В определении температуры существует, конечно, некоторый произвол. Можно было бы считать, например, более высокой температуру более холодного, а не более горячего тела. Или еще что-нибудь. Но этот произвол может сказаться только на виде конкретных формул, а не на их содержании. Кстати говоря, сначала нуль на шкале Цельсия соответствовал температуре кипящей воды, а температура тающего льда принималась равной ста градусам.



§ 2. Связь между температурой и энергией теплового движения

1. Мы можем теперь установить, как связана с другими макроскопическими параметрами температура тех простейших термодинамических объектов, которые мы изучали в предыдущей главе. В соответствии с формулой (3.8) энтропия одноатомного идеального газа $s = \ln v + 3/2 \ln u + \text{const}$. Отсюда, воспользовавшись определением (4.4), получим

$$T = \frac{2}{3} u \quad (4.5a)$$

или

$$u = \frac{3}{2} T. \quad (4.5b)$$

Для газа Ван-дер-Ваальса формула (3.10) дает для энтропии на одну частицу: $s = \ln(v-b) + 3/2 \ln(u+a/v) + \text{const}$. Отсюда

$$T = \frac{2}{3} \left(u + \frac{a}{v} \right). \quad (4.6a)$$

Учитывая, что сумма $u + a/v$ есть кинетическая энергия частицы, u_k , можно записать

$$u_k = \frac{3}{2} T. \quad (4.6b)$$

Воспользовавшись формулой (3.16) для энтропии на одну частицу твердого тела: $s = 3 \ln(u+u_b) - 3 \ln \omega + \text{const}$, получим

$$T = \frac{1}{3} (u + u_b). \quad (4.7a)$$

Отсюда видно, что энергия колеблющегося осциллятора u_v , равная в соответствии с формулой (3.15) $u + u_b$, связана с температурой:

$$u_v = 3T. \quad (4.7b)$$

Таким образом, во всех рассмотренных случаях температура определяется средней энергией теплового движения, приходящейся на одну частицу. Но чаще температура выступает как один из макроскопических параметров, *задаваемых* извне. Поэтому можно сказать наоборот, что она *определяет* среднюю энергию теплового движения частиц. В этой связи температуру можно использовать вместо внутренней энергии в качестве одного из макроскопических параметров, описывающих равно-



весное состояние тел. В частности, энтропию можно выразить через температуру, число частиц и объем, если поставить выражения (4.5а)—(4.7б) соответственно в формулы (3.8), (3.10) и (3.16). В результате для идеального газа получим

$$s = \ln v + \frac{3}{2} \ln T + \text{const.} \quad (4.8)$$

Для газа Ван-дер-Ваальса

$$s = \ln(v - b) + \frac{3}{2} \ln T + \text{const.} \quad (4.9)$$

Для твердого тела

$$s = 3 \ln T - 3 \ln \omega + \text{const.} \quad (4.10)$$

2. Формулы (4.5)—(4.7) находятся в согласии с одним из результатов, полученных в § 5 гл. 3: в условиях термодинамического равновесия, т. е. при одинаковой температуре, средняя энергия колебания атомов твердого тела $u_v = 3T$ вдвое выше средней энергии поступательного движения молекул газа $u_k = (3/2)T$. В § 5 гл. 3 мы установили также, что среднее значение любого вклада в энергию, квадратичного по одной из координат или по одной из компонент импульса частицы, в равновесном состоянии одно и то же. При нормальных условиях величина этого вклада u_0 дается формулой (3.17). Мы можем теперь связать величину u_0 с температурой. Из сказанного ясно, что $u_0 = T/2$. Отсюда, в частности, следует, что средняя энергия жесткой двухатомной молекулы равна $(5/2)T$, а двухатомной молекулы с упругой связью между атомами — $(7/2)T$.

§ 3. Отрицательные абсолютные температуры

Выражения (4.5)—(4.7) показывают, что абсолютная температура обычных тел всегда положительна. Но это не универсальный закон природы. Положительность абсолютной температуры обычных тел связана с их конкретными свойствами, которые приводят к тому, что их энтропия оказывается растущей функцией внутренней энергии. Так бывает не всегда, и в природе существуют такие макроскопические объекты, абсолютная температура которых может принимать отрицательные значения. Примером таких объектов могут служить *спиновые системы*, некоторые сведения о которых приведены в дополнении. Здесь мы не будем останавливаться на изуче-



нии их свойств, а сделаем только несколько общих замечаний, которые позволят понять, как выглядит температурная шкала в том случае, когда система может находиться в состояниях с отрицательными абсолютными температурами.

Если привести в тепловой контакт две системы, одна из которых имеет температуру $T_1 > 0$, а другая — температуру $T_2 < 0$, то из формулы (4.2) можно заключить, что энергия будет самопроизвольно переходить от второго тела к первому. В самом деле, в этом случае $dS = (1/T_1 + 1/|T_2|)dU > 0$ при $dU > 0$. Это значит, что система, находящаяся при отрицательных температурах, является более горячей, чем система, находящаяся при положительных температурах. С другой стороны, из той же формулы видно, что температура $T_2 = -\infty$ физически тождественна температуре $T_1 = +\infty$, потому что в этом случае при обмене небольшим количеством тепла изменение полной энтропии $dS = 0$ и системы находятся в равновесии друг с другом.

Отсюда следует, что отрицательные абсолютные температуры являются более высокими, чем положительные, и лежат на температурной шкале не ниже абсолютного нуля, а выше бесконечно высокой температуры. Схематически эта ситуация изображена на рис. 4.1.

Состоянию с температурой $T = -0$ соответствует в каком-то смысле максимально возможная внутренняя энергия системы, которую уже нельзя увеличить, сообщая ей дополнительное количество теп-

пла: в таком состоянии система может только отдавать тепло и не способна его принимать.

У обычных тел, внутренняя энергия которых непременно включает в себя кинетическую энергию частиц, такого максимума, очевидно, не существует. Их внутренняя энергия может быть сколь угодно велика. Поэтому они не могут иметь отрицательную абсолютную температуру. У спиновых же систем внутренняя энергия вовсе не связана с обычным движением частиц, и при заданных внешних условиях существует ее верхняя граница, которая и соответствует состоянию с $T = -0$.

Реальные объекты, способные находиться в состояниях с отрицательными абсолютными температурами, стали доступны для изучения в середине 1950-х годов. И ввиду некоторой экзотичности этой области температур, были поставлены специальные эксперименты, имевшие целью выяснить, насколько

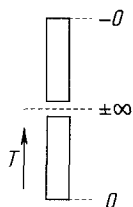


Рис. 4.1



хорошо выполняются те общие предсказания теории, о части которых мы только что рассказали. Все эти предсказания оказались в прекрасном согласии с экспериментом.

§ 4. Работа и давление

1. Рассмотрим теперь несколько тел, между которыми отсутствует тепловой контакт. Такие тела не могут обмениваться теплом, поэтому их называют теплоизолированными или, иначе, *адиабатически изолированными*.

Вообще говоря, теплоизолированное тело еще не является изолированным полностью. Со стороны других тел на него могут воздействовать обычные механические силы, которые играют роль внешних параметров, определяющих состояние его термодинамического равновесия. Нас будет интересовать, как с этими силами связаны другие макроскопические величины, описывающие систему.

Поскольку нас сейчас не интересует движение тел как целого, то единственное, что мы позволим делать этим внешним силам, — это менять объемы тел.

Кроме того, для простоты мы будем рассматривать только силы *нормального давления*, которые действуют на поверхность тела и направлены перпендикулярно этой поверхности. Величина такой силы, отнесенная к единице площади, как известно, называется давлением.

Силы, действующие со стороны неподвижных внешних тел на газ или жидкость, всегда являются силами нормального давления, потому что других сил в этом случае просто не возникает. Поэтому, если мы закачаем газ или жидкость в толстостенную *бомбу* или сожмем их поршнем в толстостенном цилиндре, мы получим как раз те условия, которые нам нужны. Силы же между твердыми телами могут быть направлены не только по нормали к поверхности, но и под углом к ней. Поэтому для создания сил нормального давления, действующих на твердое тело, его не сжимают непосредственно, а помещают в жидкую или газовую среду, передающую давление, т. е. в ту же бомбу или цилиндр с поршнем, наполненные газом или жидкостью. В этой связи такое давление часто называют *гидростатическим*.

Изменяя объем тела, внешние силы совершают работу, и это приводит к изменению его внутренней энергии. Поэтому можно записать, что в рассматриваемых условиях величина этой



работы

$$A = (\Delta U)_{\text{ад}}, \quad (4.11)$$

здесь индекс «ад» напоминает, что речь идет об адиабатически изолированном теле. Таким образом, совершение работы — это другой способ изменения внутренней энергии.

Величину работы внешних сил нетрудно подсчитать. Если поршень сосуда, изображенного на рис. 4.2, сместится и длина сосуда изменится на величину dl , то работа силы F будет равна

$$dA = -F dl = -P_e dV, \quad (4.12)$$

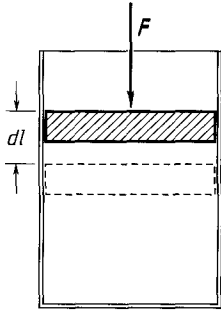


Рис. 4.2

где $P_e = F/A$ — внешнее давление, создаваемое поршнем площади A , а $dV = A \cdot dl$ — изменение объема сосуда. Знак минус в этом выражении возникает потому, что внешние силы совершают работу, когда они сжимают тело и уменьшают его объем. Когда же объем тела, к которому приложена внешняя сила, увеличивается, то работу уже совершает тело. Этот случай можно описать той же формулой (4.12), если условиться говорить об *отрицательной* работе внешних сил.

Часто бывает удобно ввести специальное обозначение, R , для этой работы, которую совершает тело: $R = -A$.

Полная работа внешних сил, совершаемая при изменении объема на конечную величину ΔV , получается суммированием вкладов (4.12). Вообще говоря, она может идти не только на увеличение внутренней энергии сжимаемого тела. Часть ее может переходить в кинетическую энергию поршня. Поэтому формула (4.11) будет справедлива только в том случае, когда этой кинетической энергией можно пренебречь. Для этого либо масса поршня, либо его скорость, либо и то и другое вместе должны быть пренебрежимо малы. В дальнейшем мы будем считать, что это всегда выполняется.

2. В состоянии термодинамического равновесия внешнее давление должно уравниваться тем давлением, которое сама система оказывает на внешние тела. Если это условие не выполнено, объем системы будет, очевидно, либо уменьшаться, либо увеличиваться, в зависимости от того, какое из давлений больше. С точки же зрения термодинамики изменение объема должно быть таким, чтобы приводить к возрастанию энтропии,



потому что установление *механического равновесия* в системе — необходимое условие установления равновесия термодинамического. Эти соображения позволяют выяснить, какой должна быть величина равновесного давления системы.

Рассмотрим теплоизолированное тело, к которому приложено внешнее давление P_e , и будем считать, что его объем V имеет значение, близкое к равновесному. Поскольку мы не предполагаем, что объем жестко зафиксирован, он будет испытывать случайные флуктуации.

Пусть в результате такой флуктуации объем изменился на величину dV . Если бы энергия тела не менялась, его энтропия изменилась бы при этом на величину $dS = (\partial S / \partial V)_U \cdot dV$. В этой формуле *частная производная* $(\partial S / \partial V)_U$, как уже объяснялось, ничем не отличается от обычной производной энтропии по объему, только при ее вычислении нужно считать внутреннюю энергию постоянной.

Но внутренняя энергия тела тоже меняется, и независимо от изменения объема это приводит к изменению его энтропии на величину $dS = (\partial S / \partial U)_V \cdot dU$. Входящая сюда частная производная имеет смысл, аналогичный вышеуказанному.

Поскольку мы считаем, что все это происходит вблизи равновесного состояния, для вычисления соответствующих изменений энтропии можно пользоваться выражениями, определяющими ее зависимость от объема и внутренней энергии в состоянии термодинамического равновесия, например формулами (3.8), (3.10) и (3.16).

В малом все линейно. Поэтому полное изменение энтропии, возникающее при учете изменения как объема, так и внутренней энергии, будет просто *складываться* из указанных выше частичных изменений:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV + \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU. \quad (4.13)$$

Заметим теперь, что согласно формуле (4.3) $(\partial S / \partial U)_V = 1/T$, а вследствие определения (4.11) и формулы (4.12) $dU = -P_e dV$. Поэтому равенство (4.13) можно представить в виде

$$dS = \frac{1}{T} (P - P_e) dV, \quad (4.14)$$

где введено обозначение

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u. \quad (4.15)$$



Здесь $s=S/N$, $v=V/N$, $u=U/N$ — энтропия, объем и внутренняя энергия, приходящиеся на одну частицу.

Чтобы не вносить излишних усложнений, предположим теперь, что при изменении объема нашей системы внутреннее состояние тех тел, которые создают на нее давление, не меняется. Сила F на рис. 4.2 может, например, создаваться грузом, лежащим на поршне. При изменении объема сосуда груз будет просто перемещаться как целое и его энтропия не будет меняться. Поэтому все изменение энтропии составной системы «тело + груз» будет определяться формулой (4.14). Из нее видно, что при $P_e \geq P$ объем тела в среднем должен слегка уменьшаться, чтобы сделать $dS > 0$, а при $P_e \leq P$ он должен в среднем слегка увеличиваться. Если же $P_e = P$, то небольшие флуктуации объема не будут приводить к изменению энтропии, и это означает, что она и так уже максимальна. Отсюда можно заключить, что формула (4.15) определяет равновесное давление тела.

3. Отметим теперь, что сама возможность установления механического равновесия между теплоизолированными телами свидетельствует о том, что уменьшение их объема всегда приводит к росту их равновесного давления, а увеличение объема — к его падению. В противном случае такое изменение объема, которое приводит к росту энтропии (4.14), вызывало бы не выравнивание P и P_e , а еще больше увеличивало бы разницу между ними.

Из формулы (4.14) можно заключить также, что достаточно «деликатное» механическое воздействие на теплоизолированную систему не приводит к изменению ее энтропии. В самом деле, при равновесии, когда $P_e = P$, небольшие флуктуации объема не меняют энтропию. Если же чуть-чуть нарушить равновесие, бесконечно мало отклонив внешнее давление P_e от равновесного давления системы P , бесконечно малым будет и возникающее среднее изменение объема. При этом изменение энтропии оказывается второго порядка малости и им можно пренебречь.

§ 5. Уравнения состояния

1. Используя определение (3.1) и формулы (3.8), (3.10) и (3.16), выражающие зависимость равновесной энтропии от числа частиц, объема и внутренней энергии, можно выразить через другие макроскопические параметры равновесное давление тех простейших объектов, которые мы постоянно

используем для иллюстрации общих свойств термодинамических систем. В качестве этих макроскопических параметров удобнее всего выбрать число частиц, температуру и объем.

Для идеального газа, выразив в производной $(\partial s/\partial v)_u$ среднюю энергию частиц через температуру по формуле (4.5), получим соотношение

$$P = T/v, \quad (4.16)$$

которое совпадает, конечно, с тем, что дает формула (2.6), поскольку плотность числа частиц $n = N/V = 1/v$, а их средняя энергия $u = (3/2)T$. Теперь мы узнаем в этом соотношении формулу Клапейрона—Менделеева.

2. Для газа Ван-дер-Ваальса, используя формулу (3.10) и выражая в производной $(\partial s/\partial v)_u$ среднюю энергию частиц через температуру по формуле (4.6), получим

$$P = \frac{T}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (4.17)$$

Второй член в правой части этого выражения возникает из-за притяжения между молекулами, которое уменьшает создаваемое ими давление. Можно сказать, что этот член определяет величину *внутреннего давления*, которое добавляется к внешнему.

Когда газ разрежен, то $v \gg b$, а $a/v \ll T$. В этих условиях формула (4.17) дает давление, мало отличающееся от давления идеального газа (4.16). Но при уменьшении температуры или при увеличении давления плотность газа растет (если мы считаем число частиц постоянным), объем, приходящийся на одну молекулу, падает и силы притяжения между ними становятся все более существенными.

Формула (4.17) качественно правильно описывает и поведение жидкостей. В этом случае оба члена в правой ее части очень велики по сравнению с нормальными давлениями и вполне способны скомпенсировать друг друга. Для воды, например, константа $a \approx 10^5 \text{ К} \cdot \text{Å}^3$, что дает при нормальных условиях для внутреннего давления a/v^2 величину порядка 10 кбар. Все это соответствует тому, что жидкость в принципе может существовать, не оказывая никакого давления на стенки сосуда — при отсутствии силы тяжести, конечно. Иначе говоря, формула (4.17) позволяет ей иметь определенный объем и в отсутствие внешнего давления. Эта формула правильно отражает и слабую зависимость объема жидкости от давления: при большой величине каждого из слагаемых в правой ее части достаточно



чуть-чуть изменить объем, чтобы скомпенсировать изменение внешнего давления.

3. Для твердого тела, воспользовавшись формулой (3.16) для вычисления $(\partial s/\partial v)_u$ и связью (4.7) между средней энергией атома и температурой, из (4.16) получим

$$P = \xi T + \frac{du_b}{dv}, \quad (4.18)$$

где введено обозначение

$$\xi = -\frac{3}{\omega} \frac{d\omega}{dv}.$$

Так как давление при неизменном объеме обычно растет с температурой, из формулы (4.18) видно, что, как правило, $\xi > 0$.

Выражение (4.18) для равновесного давления твердого тела имеет тот же вид, что и формула (4.17) для газа Ван-дер-Ваальса, поскольку $du_b/dv < 0$: энергия связи уменьшается при увеличении расстояния между молекулами. Только оба члена в правой ее части всегда очень велики. Это правильно отражает тот факт, что объем твердого тела очень слабо зависит от внешнего давления. Отметим, что, как и в случае газа Ван-дер-Ваальса, величина внутреннего давления $-du_b/dv$ и здесь определяется производной энергии связи по объему.

4. Уравнения (4.16)–(4.17), связывающие равновесные значения температуры, объема и давления тел, называются *уравнениями состояния*. Хотя мы рассматривали одноатомные газы, уравнения (4.16) и (4.17) будут справедливы и для газов, молекулы которых состоят из многих атомов. Такие молекулы могут вращаться, а атомы, входящие в их состав, — колебаться, но это не приводит к изменению величины давления, которое связано только с поступательным движением молекул.

Для реальных объектов уравнения состояния довольно сложны, и их определению посвящается много работ, теоретических и экспериментальных, число которых особенно велико для жидкостей и газов, используемых в различных технологических процессах и тепловых машинах. Экспериментальное исследование уравнений состояния в широкой области температур и давлений требует затраты огромного труда. Поэтому во многих случаях предпочитают обходиться более ограниченными сведениями о поведении системы, и для описания ее реакции на небольшие изменения объема, давления или температуры



используют различные дифференциальные характеристики, такие, как, например:

— коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (4.19)$$

определяющий относительное изменение объема, связанное с изменением температуры при постоянном давлении;

— изотермическая сжимаемость

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (4.20)$$

показывающая относительное изменение объема, связанное с изменением давления при постоянной температуре;

— термический коэффициент давления

$$\xi = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (4.21)$$

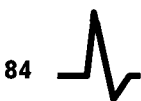
характеризующий изменение давления, связанное с нагреванием или охлаждением тел при постоянном объеме.

Все эти величины являются, конечно, функциями температуры и давления.

Если температура тела остается неизменной, то при увеличении внешнего давления оно всегда сжимается*). Поэтому $(\partial V / \partial P)_T < 0$, и χ , определяемая формулой (4.20), всегда положительна. Что касается коэффициента теплового расширения α , то он может быть как положительным, так и отрицательным. Известно, например, что у воды $\alpha < 0$ в интервале температур между 0 и 4°C. И наконец, термический коэффициент давления ξ всегда имеет тот же знак, что и α : если тело, например, расширяется при нагревании, когда давление постоянно, то при нагревании в *замкнутом* сосуде его давление должно возрастать. Формально это заключение следует из того факта, что между тремя величинами α , χ и ξ существует простая связь: $\alpha = \chi \xi$. Мы докажем это соотношение в следующей главе.

Из определения (4.21) легко видеть, что величина ξ , введенная в формулу (4.18), есть не что иное, как термический коэффициент давления твердого тела. Мы можем поэтому оценить величину $-\partial u_b / \partial v$ внутреннего давления в твердых телах,

*) Если же увеличивать внешнее давление, одновременно *повышая* температуру, объем тела может и возрасти.



воспользовавшись табличными значениями для ξ и учтя, что оба члена в правой части (4.18) имеют один и тот же порядок величины. Для меди, например, $\xi \approx 70$ бар/К, что дает $\xi T \approx 20$ кбар при температурах порядка $3 \cdot 10^2$ К. Эта величина того же порядка, что и для жидкостей.

§ 6. Измерение температуры

1. Так как все свойства тел зависят от температуры, любое из них в принципе можно использовать для ее измерения, точнее, для создания *индикатора*, регистрирующего изменение температуры. Для этой цели можно использовать объем, как это делается в ртутных или спиртовых термометрах; электрическое сопротивление, как это делается в металлических или полупроводниковых *термометрах сопротивления*; термоэлектрическое напряжение на концах металлических проводов, как это делается в *термопарных термометрах*, и многое другое.

Таким образом, не представляет проблемы создать индикатор, или *датчик температуры*. Проблема в том, как его проградуировать, т. е. узнать, какую же температуру он на самом деле показывает.

Прямой метод измерения абсолютной термодинамической температуры дает использование *газового термометра*. Из уравнения состояния идеального газа (4.16) видно, что его температуру T можно определить, измеряя его давление P при этой

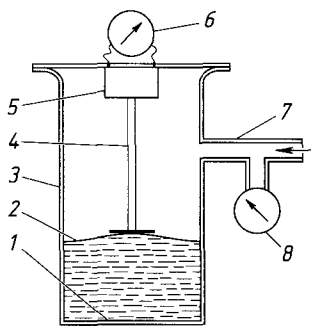


Рис. 4.3

температуре и плотность ρ при данных значениях T и P . Кроме того, нужно еще знать массу его молекулы m , поскольку плотность числа частиц $n = 1/v = \rho/m$. И если поддерживать объем и число частиц газа неизменными, измерение температуры сведется просто к измерению давления.

Один из вариантов устройства газового термометра схематически изображен на рис. 4.3. Рабочий газ, обычно гелий, находится внутри металлического сосуда 1, крышкой которого служит мембрана 2. При изменении давления газа мембрана перемещается и вместе с ней перемещается прикрепленный к ней шток 4, который проходит внутри металлической труб-



ки 3. В верхней части этой трубки шток входит в индикатор перемещения 5, по прибору которого 6 можно судить о перемещении мембраны. Пользуясь этим индикатором, перемещение мембраны можно устранить, напуская по трубке 7 внутрь трубки 3 газ, давление которого уравнивает давление рабочего газа. Манометр 8, который служит для измерения давления внутри трубки 3, измеряет тем самым и давление рабочего газа при неизменном его объеме.

Из изложенного видно, что газовый термометр — это целый измерительный агрегат, который очень непросто засунуть под мышку. Измерение температуры с его помощью — довольно длительная процедура, которая требует, к тому же, введения поправок на неидеальность газа и на изменение рабочего объема V с температурой. Поэтому газовые термометры не употребляются в повседневных измерениях. Они используются только в специальных метрологических лабораториях для калибровки различных неабсолютных датчиков температуры, которые называются в этой связи *вторичными термометрами*. Вторичные термометры, такие, как термометры сопротивления или термопарные, несравненно проще по конструкции, меньше по объему, гораздо надежнее и быстрее в работе.

2. В системе единиц СИ, официально принятой сейчас ко всеобщему употреблению, единицей температуры является кельвин. Но практика такова, что очень высокие температуры (десятки, сотни тысяч или миллионы кельвинов) часто выражают в электронвольтах, а кельвины, в свою очередь, используют для измерения различных небольших энергий нетеплового происхождения.

Для измерения температуры официально допускается также использовать *градусы Цельсия*. Градус Цельсия равен одному кельвину, и вся разница между этими шкалами заключается в том, что нуль шкалы Цельсия лежит примерно при 273,15 К.

Кельвин является одной из шести основных единиц системы СИ и имеет поэтому свой эталон — температуру тройной точки воды, которая принимается равной точно 273,16 К. В тройной точке воды находятся в равновесии друг с другом лед, вода и водяной пар. Ее температуру сравнительно легко воспроизвести экспериментально, только воду нужно брать почище. Мы познакомимся со свойствами тройных точек в гл. 6. Значение температуры тройной точки воды в кельвинах выбрано с таким расчетом, чтобы величина кельвина была как можно ближе к старому градусу Цельсия, получившему широкое распро-



странение и определявшемуся как 1/100 часть температурного интервала между точкой плавления льда и точкой кипения воды.

3. К сожалению, система СИ полностью игнорирует тот факт, что кельвин есть просто одна из единиц энергии. Конечно, температура и энергия — это разные величины, но количественная мера у них одинакова. Поэтому выделение в этой системе особой «единицы температуры» — не просто как единицы, *удобной* для ее измерения, а как единицы, принципиально *отличной* от единицы измерения энергии, объясняется стремлением не порывать полностью с исторической традицией.

А традиция эта такова, что температура всегда имела свою особую единицу — градус, которая возникла еще в те времена, когда температура считалась мерой особой субстанции — теплоты, а температурных шкал было столько же, сколько было мастеров, изготавливавших термометры. Причем поначалу это был не просто градус, а градус *теплоты*. Говорили, например, так: телу сообщено восемь градусов теплоты по шкале Реомюра. Позже для теплоты была введена своя особая единица — калория, тоже со своим эталоном и т. д. А градус остался уже только при температуре. Единица в шкале кельвина тоже поначалу называлась *градус* кельвина.

Было бы, наверное, логичнее порвать с этой традицией и определить единицу температуры — кельвин, задавая определенное соотношение между ней и основной единицей энергии — джоулем. А температуру тройной точки воды использовать просто как *реперную* температуру, очень удобную для градуировки газовых и прочих термометров.

Величина этой реперной температуры тогда могла бы слегка меняться по мере усовершенствования методов измерения.

Но вместо этого было решено, как мы уже говорили, считать температуру тройной точки воды, выраженную в кельвинах, строго постоянной. А все уточнения ее действительной величины перенести на тот переводной коэффициент, который связывает кельвин с другими единицами энергии. По тем же историческим причинам этот переводной коэффициент называют *постоянной Больцмана* и обозначают k_B *). Его величину мы фактически уже приводили в § 2 гл. 2: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К или $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

*) Сам Больцман не имел к этому коэффициенту никакого отношения. Это просто дань уважения: было решено, правда, как мы видим, не очень удачно, увековечить его имя в названии этого коэффициента.



4. В детали всей этой истории можно было бы совсем не входить, если бы она не касалась нас самым непосредственным образом. Во-первых, сохранение кельвина как особой единицы, отличной от единицы энергии, приводит к тому, что практически во все формулы, в которые входит температура, для уравнивания размерностей нужно вводить постоянную Больцмана. Поэтому в ортодоксальной системе СИ во всех формулах, как правило, стоит не T , а $k_B T$. Далее, если кельвин и джоуль — разные единицы, то как видно, например, из формулы (4.4), энтропия, которая по своей сути есть величина безразмерная, получает размерность Дж/К. Такая размерность имеет не больше смысла, чем, скажем, размерность км/мм, но это приводит к тому, что в определение энтропии (3.1) тоже нужно вводить постоянную Больцмана и писать $S = k_B \ln \tilde{G}$.

Но k_B появляется при T с той же регулярностью, с какой имя Наполеон появляется при фамилии Бонапарт*). Поэтому эта обременительная традиция — писать их вместе — в физике постепенно отмирает. И мы тоже не будем засорять наши формулы этой ненужной константой. Все равно при вычислениях нужно следить за тем, чтобы все энергии были выражены в одинаковых единицах. А там уж не важно, будут ли это эрги, джоули или кельвины.

Дополнение. Спиновые системы

1. Мы говорили в гл. 1, что статистическое описание может относиться к макроскопическим объектам самой различной природы. Сейчас мы познакомимся с очень простой — и замечательной в своей простоте — макроскопической системой, которая микроскопически абсолютно не похожа ни на газ, ни на твердое тело, но макроскопическое поведение которой определяется теми же закономерностями, которые описывают поведение обычных тел.

Выделение спиновых систем в качестве обособленных макроскопических объектов оказывается возможным в силу следующих обстоятельств. В основе всего лежит тот факт, что электрон и многие атомные ядра, помимо того, что они являют-

*) В одном из юмористических рассказов А. Аверченко герой, написавший историческую драму, не подозревал, что император Наполеон и генерал Бонапарт — одно и то же лицо, и удивлялся, что, судя по источникам, Бонапарт всегда следует за Наполеоном.



ся носителями элементарных электрических зарядов, являются еще и элементарными магнитными диполями. Это значит, что их можно представлять в виде магнитных стрелок невообразимо малых размеров.

Как и всякая магнитная стрелка, электрон и ядра взаимодействуют с магнитным полем*). Но специфика микромира такова, что ориентация этих элементарных магнитных диполей в магнитном поле не может быть произвольной. Например, магнитные диполи электрона, протона и многих других ядер могут быть направлены только либо по полю, либо против поля. У некоторых ядер, правда, возможных ориентаций может быть больше, но их всегда конечное число. Для простоты мы будем рассматривать случай двух возможных ориентаций.

Дальше нужно сказать, что в большинстве соединений молекулы содержат четное число электронов и их магнитные диполи всегда ориентированы взаимно антипараллельно. В этом случае они как бы привязаны друг к другу и никак не реагируют на внешнее магнитное поле. Но существуют и такие соединения — их называют *парамагнитными*, — в атомах или молекулах которых число электронов нечетно, так что один электронный диполь остается нескомпенсированным. В магнитном поле у таких атомов или молекул, помимо возможности двигаться, колебаться или вращаться, возникает еще одна возможность изменять свое состояние: иметь свой магнитный диполь направленным либо по полю, либо против поля. В первом случае их потенциальная энергия будет чуть меньше, а во втором — чуть больше, и мы обозначим разницу между ними через Δ .

Точно такие же дополнительные степени свободы появляются в магнитном поле у атомов или молекул, содержащих в своем составе *ядра* с отличным от нуля магнитным диполем. Магнитный диполь протона, например, тоже может быть ориентирован либо по полю, либо против поля, и в первом случае его потенциальная энергия будет чуть меньше, а во втором — чуть больше.

И наконец, существенно, что влияние обычного теплового движения на ориентацию магнитных диполей электрона или ядер, точно так же как и обратное влияние этой ориентации на тепловое движение, часто бывает очень невелико. Тогда их можно рассматривать как не зависящие друг от друга. Таким путем мы и приходим к объекту, который называют спиновой

*) Точнее будет сказать, конечно, что всякая магнитная стрелка взаимодействует с магнитным полем именно потому, что с ним взаимодействует электрон.

системой. Она состоит из элементарных магнитных диполей, расположенных в фиксированных точках пространства. Спиновыми такие системы называют потому, что существование магнитного диполя у электронов или ядер тесно связано с существованием у них собственного механического момента импульса, который называют спином.

2. Каждая частица такой системы — элементарный магнитный диполь — может находиться только в двух состояниях, и если энергию нижнего мы примем за нуль, энергия верхнего будет равна Δ . Движение частицы состоит при этом в «перескоках» из одного состояния в другое: в общем смысле движение как раз и заключается в изменении состояния. Микроскопическое же состояние всей системы можно описать, указав, в каком из этих двух возможных состояний находится каждая частица.

Если все частицы находятся в нижнем состоянии, то внутренняя энергия системы $E=0$.

Макроскопическому состоянию с такой энергией соответствует только одно это микросостояние, так что его статвес равен единице, а энтропия равна нулю.

Макроскопическому состоянию с энергией $E=\Delta$ будут соответствовать уже N различных микросостояний, отличающихся тем, *какая* из N частиц системы находится в верхнем состоянии*). А если внутренняя энергия системы $E=l\Delta$, это значит, что в верхнем состоянии находятся какие-то l частиц.

Схематически такая ситуация и изображена на рис. 4.4, на котором показаны два *уровня энергии* и размещены на них диполи. На нижнем уровне диполи ориентированы по направлению магнитного поля B , а на верхнем — в противоположном направлении. Различные микросостояния, соответствующие этой картинке, отличаются тем, *какие* l из N частиц имеют большую энергию. Число этих микросостояний равно, очевидно, числу способов, каким можно выбрать l каких-то частиц из полного их числа N :

$$\tilde{G}(l) = \frac{N!}{l!(N-l)!}. \quad (4.22)$$

*) Поскольку диполи находятся в разных точках пространства, их можно различать между собой.

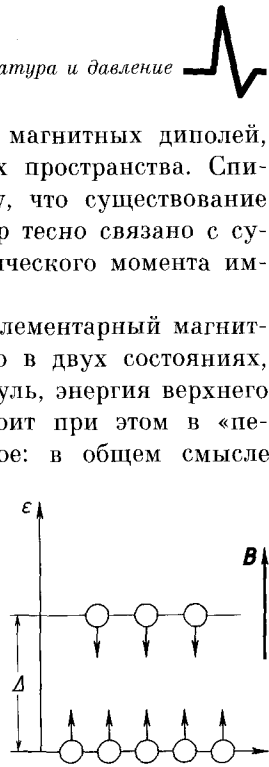


Рис. 4.4



Для макроскопически большой системы это число всех ее возможных микросостояний с энергией $E=l\Delta$ практически совпадает со статвесом соответствующего равновесного состояния*). Прежде чем вычислять его энтропию, формулу (4.22) удобно слегка упростить, воспользовавшись приближением Стирлинга $N! \simeq (N/e)^N$:

$$\tilde{G}(l) \simeq \frac{N^N}{l^l (N-l)^{N-l}}.$$

Отсюда для приходящейся на одну частицу энтропии $s = \frac{1}{N} \ln \tilde{G}(l)$ легко получим

$$s = -\frac{l}{N} \ln \frac{l}{N} - \left(1 - \frac{l}{N}\right) \ln \left(1 - \frac{l}{N}\right).$$

Это выражение можно записать в другом виде, если вспомнить, что $l = E/\Delta$ и ввести среднюю энергию частицы $u = E/N$:

$$s = -\frac{u}{\Delta} \ln \frac{u}{\Delta} - \left(1 - \frac{u}{\Delta}\right) \ln \left(1 - \frac{u}{\Delta}\right). \quad (4.23)$$

Полученный результат отличается от тех формул, которые мы получали в гл. 3 для энтропии обычных тел, в нескольких отношениях. Во-первых, он не содержит неизвестной постоянной. Это происходит потому, что наше рассмотрение спиновых систем с самого начала было не классическим, а квантовым. Мы сразу имели дело с дискретными состояниями, и не возникло вопроса о том, как их пересчитать.

Во-вторых, энтропия, как и прежде, зависит от внутренней энергии и числа частиц, но не зависит от объема, даже неявно. Вместо объема здесь возникает другой макроскопический параметр — разница Δ между энергиями двух состояний. Его величина определяется внешним магнитным полем, и задание этого поля, таким образом, аналогично заданию объема обычных тел.

И наконец, энтропия спиновых систем не возрастает неограниченно с увеличением внутренней энергии: из рис. 4.5, на котором представлена зависимость (4.23), видно, что энтропия имеет максимум $s = \ln 2$ при $u = \Delta/2$. При дальнейшем возрастании внутренней энергии она начинает уменьшаться и снова

*) А как бы вы представили себе неравновесные состояния и в чем будут состоять флуктуации? Вспомните, что неравновесность всегда означает неоднородность.



обращается в нуль при максимально возможном $u = \Delta$. Именно в этой области температура становится отрицательной.

Пользуясь определением (4.4), из выражения (4.23) легко найти связь между внутренней энергией спиновой системы и ее температурой. Нужно учесть только, что условие $v = \text{const}$, фигурирующее в формуле (4.4), теперь нужно заменить условием $\Delta = \text{const}$. В результате получим

$$u = \frac{\Delta}{e^{N/T} + 1}. \quad (4.24)$$

Обратим внимание на сильное отличие этой зависимости от того, что мы имели в случае обычных тел. Средняя энергия частицы, хотя и определяется температурой, вовсе ей не пропорциональна.

Формулу (4.24) легко разрешить относительно температуры. Учитывая, что $u/\Delta = l/N$, получим

$$\frac{\Delta}{T} = \ln \frac{N-l}{l}. \quad (4.25)$$

Теперь видно, что для создания отрицательной температуры нужно «загнать» на верхний уровень большую часть спинов и сделать $N-l < l$. Оказывается, это можно осуществить, меняя направление магнитного поля на противоположное так быстро, чтобы спины не успевали переворачиваться. Тогда состояние с $T > 0$, изображенное на рис. 4.4, перейдет в состояние с $T < 0$, показанное на рис. 4.6.

Для того чтобы спиновая система могла реально находиться при отрицательных температурах, она должна быть хорошо «теплоизолирована». Иными словами, связь между спиновыми и «обычными» движениями частиц должна быть достаточно мала. В противном случае температура спиновой системы будет просто равна всегда положительной температуре того тела, в котором находятся спины.

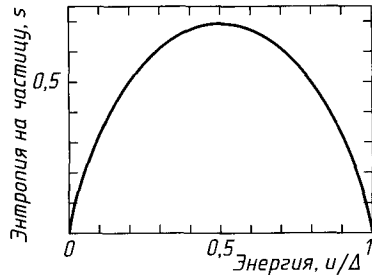


Рис. 4.5

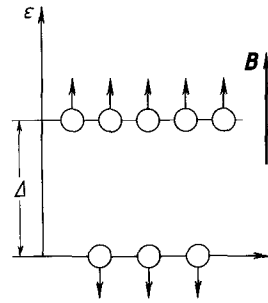


Рис. 4.6



Особенно полно такая теплоизоляция осуществляется для ядерных спинов, находящихся в сильно охлажденном веществе. И реальные опыты по получению отрицательных термодинамических температур проводились на спинах ядер ${}^7\text{Li}$ в охлажденном до температуры жидкого гелия (4,2 К) монокристалле LiF . В таких условиях спиновая система могла находиться при отрицательных температурах часами.

Но как измерить температуру спиновой системы, если ее нельзя приводить в контакт ни с каким термометром? В этом случае в качестве термометрического вещества используют саму спиновую систему, подобно тому, как для этой цели используют идеальный газ в газовых термометрах. Только вместо давления теперь измеряют вклад в суммарную намагниченность вещества, связанный со спиновой системой. Этот вклад пропорционален разнице между числами магнитных диполей $N-l$ и l , повернутых соответственно по полю и против поля. Из формулы (4.25) следует, что он определяется температурой и может быть использован поэтому для ее измерения.

В случае ядерных спинов величина этого вклада очень мала. На фоне полной намагниченности вещества его можно заметить, только используя *магнитно-резонансные* методы, с помощью которых его можно избирательно выделить. Эти методы получили широкое развитие после того, как в 1944 году Е. К. Завойский открыл явление электронного парамагнитного резонанса, а в 1946 году Ф. Блох с сотрудниками — явление ядерного магнитного резонанса.

Иногда утверждают, что отрицательные абсолютные температуры вводятся из каких-то «высших» соображений и только для характеристики неких крайне неравновесных состояний, что температура равновесных состояний всегда положительна, а об отрицательных абсолютных температурах если и можно говорить, то только в очень условном смысле, как бы вопреки термодинамике, так что лучше этого не делать.

Такие разговоры — плод печального недоразумения. «Крайне неравновесным» состояниям вообще нельзя приписать никакой температуры. Состояние же спиновой системы при отрицательных температурах не более неравновесно, чем состояние горячего чая в термосе. И спиновая система, и чай рано или поздно остынут, придя в равновесие с окружающей средой. Но скорость этого остывания можно сделать достаточно малой для того, чтобы имело смысл говорить об определенной температуре системы.



Задачи к главе 4

1. При температурах, близких к комнатной, тепловые свойства твердых тел простого состава, в частности металлов, неплохо описываются той моделью твердого тела, которую мы изучали в § 4 гл. 3. Учитывая это и пренебрегая изменением объема при нагревании, оценить, как изменится число статистически доступных состояний каждого атома свинца при нагревании от 0 до 100°C. Сколько тепла понадобится для нагревания 1 г свинца?

Решение. Считая объем постоянным, по формуле (4.76) находим изменение внутренней энергии, равное количеству полученного телом тепла:

$$Q = (\Delta E)_v = 3N\Delta T = 3 \frac{M}{\mu} N_A \Delta T \simeq 12 \text{ Дж.}$$

По формуле (4.10) изменение энтропии на один атом $\Delta s = 3 \ln(T_R/T_H)$. Отсюда отношение конечного и начального числа доступных состояний

$$\tilde{g}_{\text{кон}}/\tilde{g}_{\text{нач}} = e^{\Delta s} = (T_R/T_H)^3 \simeq 2,4.$$

2. Какую минимальную работу нужно затратить, чтобы сжать гелий, находящийся при $T=300 \text{ К}$ и нормальном давлении от объема $V_0=1 \text{ л}$ до конечного объема $V=0,5 \text{ л}$? Считать, что температура газа поддерживается неизменной. Как изменятся при этом его энергия и энтропия?

Решение. Работа будет минимальной, если внешнее давление P_e в каждый момент будет как можно ближе к равновесному из выражения (4.16). По формуле (4.12) получим

$$dA = -PdV = -\frac{TN}{V}dV = -TN d \ln V.$$

Отсюда полная работа $A = TN \ln(V_0/V) \simeq 0,72 \text{ Дж}$. Внутренняя энергия при постоянной температуре не меняется. Энтропия уменьшается на величину $\Delta S = N \ln 2 = 6 \cdot 10^{22}$.

3. Вычислить среднюю энергию жесткой многоатомной молекулы газа, находящегося при температуре T .

Решение. В отличие от жесткой двухатомной молекулы, которая может вращаться вокруг двух осей (см. § 5 гл. 3), жесткая многоатомная молекула имеет возможность вращаться вокруг трех осей. Поэтому у нее будут три независимых квадра-



тичных вклада в полную энергию, связанные с ее вращением. Учитывая еще три вклада от движения центра масс, получим

$$\langle \varepsilon \rangle = 6u_0 = 3T.$$

4. Коэффициент линейного расширения большинства металлов имеет порядок $\beta = 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Оценить, какая погрешность будет возникать при измерении температуры около 10^2 K газовым термометром, рабочий сосуд которого сделан из металла. Считать, что в качестве реперной используется температура тройной точки воды.

Решение. При охлаждении от реперной температуры $T_0 = 273,16 \text{ K}$ до температуры $T = 10^2 \text{ K}$ относительное изменение объема сосуда

$$\frac{|\Delta V|}{V} \approx 3\beta(T_0 - T).$$

Отсюда систематическая погрешность измерения температуры

$$\frac{\Delta T}{T} \approx \frac{|\Delta V|}{V} \approx 0,5\%.$$

5. Для гелия константа Ван-дер-Ваальса $a \approx 10^3 \text{ K} \cdot \text{Å}^3$. Оценить, какая систематическая погрешность будет возникать при измерении температуры около 10^2 K газовым термометром, использующим в качестве рабочего газа гелий, если пренебрегать неидеальностью последнего. Считать, что в качестве реперной используется температура тройной точки воды и давление рабочего газа при этой температуре $P_0 = 1 \text{ атм}$.

Решение. Из уравнения Ван-дер-Ваальса (4.17) следует, что отношение измеряемой температуры T к реперной T_0

$$\frac{T}{T_0} = \frac{P + a/v^2}{P_0 + a/v^2} \approx \frac{P}{P_0} \left[1 + \frac{a}{v^2} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right) \right].$$

Если же считать газ идеальным, то «измеряемая» температура определится из условия $T'/T_0 = P/P_0$. Отсюда

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T - T'}{T_0} = \frac{a}{v^2} \left(\frac{1}{P_0} - \frac{P}{P_0^2} \right) = \frac{a}{v^2 P_0} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \approx -\frac{2}{3} \frac{a}{v^2 P_0},$$

поскольку $P/P_0 \approx 1/3$. Учитывая, что $v = 1/n$, получаем

$$\left| \frac{\Delta T}{T_0} \right| \approx \frac{2}{3} \frac{a}{v T_0} \approx 0,02\%.$$



Глава 5. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 1. Обратимые и необратимые процессы

1. Всякое изменение макроскопического состояния системы, происходит ли оно самопроизвольно или под влиянием изменяющихся внешних условий, называют *тепловым процессом*. По существу, все, что может происходить с макроскопической системой, есть тепловой процесс: установление термодинамического равновесия, нагревание или охлаждение, изменение объема и т. д.

Совокупность всех взаимодействующих друг с другом тел, участвующих в данном процессе, всегда можно считать единой изолированной системой: те тела, которые в процессе не участвуют, не оказывают на него никакого влияния. Отсюда следует, что любой тепловой процесс должен быть непременно связан с установлением термодинамического равновесия, потому что с макроскопической точки зрения ничего другого в изолированной системе происходить не может (флуктуации не в счет). Поэтому в принципе все тепловые процессы должны быть необратимыми. Они должны идти только в одном направлении — в сторону установления равновесия и должны сопровождаться возрастанием энтропии системы.

Однако *степень* этой необратимости может быть весьма различной. Она будет, очевидно, тем меньше, чем меньше в ходе процесса состояние всей системы взаимодействующих тел отклоняется от равновесного. Качественно о степени необратимости процесса в каждый момент можно судить по тому, насколько трудно было бы обратить его вспять, т. е. насколько сильно нужно было бы изменить условия в системе для того, чтобы процесс пошел в обратном направлении. Количественной же мерой необратимости всего процесса в целом служит степень возрастания энтропии системы.

2. Проиллюстрируем эти утверждения на простом примере. Пусть у нас есть цилиндр с газом, который находится в тепловом контакте с *термостатом*, имеющим температуру T , и пусть мы хотим *изотермически*, т. е. поддерживая температуру постоянной, уменьшить объем газа, например вдвое, увеличивая давление на поршень цилиндра.

Реальные современные термостаты являются автоматическими устройствами, поддерживающими неизменной заданную темпе-



ратуру. Но чтобы иметь дело с замкнутой системой, мы можем представлять себе термостат в виде очень большого (в пределе бесконечно большого) тела, обладающего очень хорошей (в пределе бесконечной) теплопроводностью. Температура такого тела не будет меняться при обмене конечным количеством тепла с нашим газом.

Один из возможных способов осуществления интересующего нас процесса состоит в том, что масса груза, лежащего на поршне, сразу удваивается и в результате, возможно после нескольких колебаний, поршень занимает новое положение. Столь сильное нарушение равновесности системы приводит к заметной необратимости процесса, особенно в начальной его стадии, когда для изменения его направления нужно было бы уменьшить массу груза на поршне на величину порядка ее самой.

Подсчитаем теперь изменение энтропии системы «газ + термостат». Поскольку температура газа остается постоянной, изменение ее энтропии связано только с изменением объема, и по формуле (4.8) находим

$$\Delta S_{\Gamma} = N(\ln v_{\kappa} - \ln v_{\text{н}}) = N \ln(v_{\kappa}/v_{\text{н}}),$$

где N — число частиц газа, а индексы «н» и «к» относятся соответственно к начальному и конечному состоянию. При постоянной температуре $v \propto 1/P$, поэтому можно записать также:

$$\Delta S_{\Gamma} = N \ln(P_{\text{н}}/P_{\kappa}).$$

Так как $P_{\kappa} > P_{\text{н}}$, видно, что $\Delta S_{\Gamma} < 0$, но это не означает, конечно, что уменьшается энтропия всей системы. В самом деле, при уменьшении объема над газом совершается работа, величину которой легко найти, используя формулу (4.12) и учитывая, что в течение всего процесса груз на поршне создает давление, равное P_{κ} :

$$A = -P_{\kappa}(V_{\kappa} - V_{\text{н}}).$$

И поскольку внутренняя энергия газа, определяемая формулой (4.5б), при неизменной температуре остается неизменной, вся эта работа должна посредством теплообмена, т. е. в виде *тепла*, передаваться термостату. Из § 1 гл. 4 мы знаем, что при этом энтропия термостата увеличится на величину

$$\Delta S_{\text{T}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \Delta U = \frac{Q}{T}.$$

Беря $Q = A$, получим

$$\Delta S_{\text{T}} = -P_{\kappa}(V_{\kappa} - V_{\text{н}})/T.$$

Учитывая теперь уравнение состояния идеального газа (4.16) $PV=NT$, находим для полного изменения энтропии системы:

$$\Delta S = \Delta S_r + \Delta S_t = N \left(\frac{P_k}{P_n} - 1 - \ln \frac{P_k}{P_n} \right). \quad (5.1)$$

Нетрудно убедиться, что при любых $P_k \neq P_n$ эта формула дает $\Delta S > 0$. Например, при $P_k = 2P_n$ получим $\Delta S = 0,31N$.

Проведем теперь тот же процесс в l шагов, каждый раз увеличивая давление на величину $\Delta P = (P_k - P_n)/l$. При этом каждый раз будем дожидаться, чтобы колебания поршня прекратились и газ пришел в состояние термодинамического равновесия. В принципе все это можно осуществить и без участия человека, так что система «газ + термостат» будет оставаться замкнутой. Цилиндр с газом может, например, медленно — в пределе бесконечно медленно — перемещаться вдоль системы грузиков, сохраняя хороший тепловой контакт с термостатом, и сгребать эти грузики по одному на тарелку поршня.

Если l велико и $\Delta P \ll P_n$, P_k , то отклонения от равновесности будут теперь невелики и степень необратимости процесса сильно уменьшится. Для обращения его направления в любой момент достаточно будет лишь чуть-чуть уменьшить массу груза на поршне. Соответственно этому в гораздо меньшей степени возрастет и энтропия.

Из формулы (5.1), используя для малых x разложение $\ln(1+x) \approx x - x^2/2$, можно получить, что на i -м шаге, в начале которого давление равно P_i , увеличение энтропии системы

$$\Delta S_i \approx \frac{N(\Delta P/P_i)^2}{2}.$$

Оно оказывается второго порядка малости по ΔP , что мы уже отмечали в § 4 гл. 4. Чтобы оценить изменение энтропии ΔS в течение всего процесса, заметим, что $P_i \geq P_n$ при всех i , и поэтому $\Delta S_i \leq \Delta S_1$. Таким образом,

$$\Delta S = \sum_{i=1}^l \Delta S_i < l \Delta S_1 = \frac{Nl(\Delta P/P_n)^2}{2}.$$

Вспоминая, что $l\Delta P = P_k - P_n$, получим отсюда

$$\Delta S < \frac{N}{2} \frac{P_k - P_n}{P_n^2} \Delta P.$$

Из этого выражения видно, что увеличение энтропии будет тем



меньше, чем меньше будут скачки давления, ΔP . Например, взяв опять $P_k = 2P_n$, но выбрав $\Delta P = 10^{-2} (P_k - P_n)$, легко найдем, что $\Delta S < 5 \cdot 10^{-3} N$.

3. Из этого примера видно, что если бы мы могли увеличить число шагов до такой степени, чтобы возникающая в системе неравновесность оказалась на уровне естественных флуктуаций, можно было бы и полное увеличение энтропии системы сделать порядка тех же флуктуаций и получить таким образом процесс, не сопровождающийся макроскопическим возрастанием энтропии. Все состояния, через которые проходила бы система в таком предельно деликатном процессе, были бы равновесными, а сам процесс — полностью обратимым.

Реальные процессы могут только в большей или меньшей степени *приближаться* к этому воображаемому пределу, хотя бы потому, не говоря уже о всем прочем, что регулировать изменение макроскопических параметров на уровне флуктуаций невозможно. Один и тот же реальный процесс можно считать поэтому либо обратимым, либо необратимым, в зависимости от того, какую точность мы хотим получить, применяя эти идеализированные представления к описанию реальных явлений.

§ 2. Процессы равновесные и неравновесные

Из разобранных в предыдущем параграфе примера видно, что степень обратимости процесса увеличивается по мере уменьшения его скорости. Это происходит потому, что необратимость всегда связана с неравновесностью проходимых системой состояний. А неравновесность будет, очевидно, тем меньше, чем меньше скорость процесса по сравнению со скоростью самопроизвольного установления в системе термодинамического равновесия. В предельно медленном процессе все состояния, через которые проходит система, будут просто равновесными, и поэтому такие процессы называют равновесными, или *квазистатическими*.

Реальные процессы всегда идут с конечной скоростью. Поэтому в зависимости от того, что нас интересует и какую точность мы хотим получить, один и тот же реальный процесс можно считать либо равновесным, либо неравновесным. Кроме того, в разных макроскопических объектах скорость установления термодинамического равновесия может быть различной. Поэтому *необратимый процесс, обязанный быть неравновесным*



по крайней мере для одного из тел, принимающих в нем участие, может оказаться практически равновесным для других.

В качестве примера рассмотрим выравнивание температуры двух кусков металла, соединенных плохим теплопроводником. Здесь только состояние теплопроводящей перемычки будет заведомо неравновесным, поскольку разные ее концы будут иметь разную температуру. Перемычка потому и проводит тепло плохо, что скорость установления в ней термодинамического равновесия очень мала. Что же касается кусков металла, то, если точность измерений такова, что их можно все время считать однородно нагретыми, с той же точностью этот необратимый процесс будет для них равновесным. Тогда для вычисления различных макроскопических величин, характеризующих тело, можно использовать формулы, относящиеся к равновесному случаю. Однако если мы захотим — экспериментально и теоретически — исследовать как раз *распределение* температуры по металлу, мы должны будем — экспериментально — повысить точность измерений, а теоретически — перестать считать процесс равновесным.

§ 3. Первый закон термодинамики

1. Внутренняя энергия тел, принимающих участие в тепловых процессах, может изменяться как за счет работы внешних сил, так и вследствие теплообмена. В предыдущей главе мы уже рассматривали эти процессы по отдельности; вообще же они могут идти одновременно. Поэтому закон сохранения энергии для каждого тела, участвующего в процессе, принято записывать в виде

$$\Delta U = Q + A, \quad (5.2)$$

где Q — количество полученной телом теплоты, A — величина совершенной над ним работы.

Вообще говоря, это равенство осталось бы в значительной степени бессодержательным, если бы для определения количества тепла и работы в нашем распоряжении были соответственно только формулы (4.1) и (4.11), потому что первая из них относится только к *изохорным* процессам, т. е. процессам, идущим при постоянном объеме, а вторая — только к адиабатически изолированному телу. И обе они определяют и тепло, и работу через соответствующее изменение внутренней энергии.



Поэтому в общем случае, когда ни постоянство объема тела, ни его теплоизоляция не выдерживаются, было бы совершенно невозможно сказать, каким образом нужно делить полное изменение внутренней энергии на часть, связанную с теплом, и часть, связанную с работой.

Положение дел, однако, меняется при учете того, что в нашем распоряжении есть чисто «механическая» формула (4.12), независимым образом связывающая величину работы с величиной внешнего давления и с изменением объема тела. В этом случае равенство (5.2) становится, по существу, *определением* того, что мы понимаем под количеством тепла.

Отметим, что согласно формуле (4.12) при неизменном объеме никакой работы производиться не может. Такое понимание работы несколько уже того, которое принято в механике, где работа может совершаться при любом перемещении, пусть даже не связанном с изменением объема. В частности, работа внешних сил против сил трения, существующих в системе, никогда не связана *непосредственно* с изменением объема, хотя и может ему сопутствовать. Поэтому мы должны считать, что эта работа передается системе не в виде работы, а в виде тепла.

Для бесконечно малых изменений формулу (5.2) можно записать в виде*)

$$dU = dQ + dA. \quad (5.3)$$

Представление об эквивалентности тепла и работы, стоящее за равенствами (5.2) и (5.3), сыграло столь большую роль в истории физики, что закон сохранения энергии, записанный в таком виде, получил название *первого закона термодинамики*.

2. Энергия сохраняется, конечно, во всех процессах: равновесных и неравновесных, обратимых и необратимых. Но в случае равновесных процессов, когда состояние тела меняется квазистатически, эту запись можно конкретизировать, выразив оба члена в правой части формулы (5.3) через макроскопические величины, характеризующие состояние тела.

*) Бесконечно малые величины макроскопических параметров, описывающих состояние системы, таких, как U , S , V и т. д., обладают некоторыми свойствами, которыми не обладают бесконечно малые количества тепла и работы. Поэтому их часто обозначают разными значками, скажем dU и δA . Однако мы нигде не будем пользоваться этими дополнительными свойствами, как говорят, *полных дифференциалов* dU , dS , dV и т. д. Поэтому применение одинакового символа d для обозначения бесконечно малых величин различного типа не приведет к каким-либо недоразумениям.

Прежде всего если процесс равновесный, то внешнее давление, которое в соответствии с формулой (4.12) определяет работу внешних сил, должно совпадать с равновесным давлением P в системе. Поэтому в этом случае

$$dA = -PdV. \quad (5.4)$$

Далее, тепло, полученное телом в равновесных условиях при постоянном объеме, приводит к изменению его энтропии, которое можно представить в виде

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U_v} dU = \frac{dQ}{T}. \quad (5.5)$$

Нетрудно убедиться, однако, что при равновесном *изменении* объема других причин для изменения энтропии, кроме получения тепла, не существует. В самом деле, в § 4 гл. 4 мы обращали внимание на то, что равновесное изменение объема теплоизолированного тела, т. е. тела, к которому не подводится тепло, не сопровождается изменением его энтропии. Формально это следует из формулы (4.14), если положить в ней $P = P_e$. Поэтому для количества тепла, полученного телом в *любом* равновесном процессе, в соответствии с формулой (5.5) можно записать

$$dQ = TdS. \quad (5.6)$$

Подставляя выражения (5.4) и (5.6) в формулу (5.3), получим

$$dU = TdS - PdV, \quad (5.7)$$

или в расчете на одну частицу

$$du = Tds - Pdv. \quad (5.7a)$$

Это равенство называют *термодинамическим тождеством*. Как видно из его вывода, оно справедливо для любых равновесных процессов: как обратимых, так и необратимых.

Для неравновесных же процессов оно не справедливо. В этом случае работа, совершенная над телом, определяется не формулой (5.4), а формулой (4.12): $dA = -P_e dV$. А изменение энтропии перестает быть однозначно связанным и с количеством полученного тепла, потому что теперь в рассматриваемом теле, помимо всего прочего, будут происходить процессы установления равновесия, сопровождающиеся дополнительным возрастанием энтропии, не связанным с полученной теплотой.



Поэтому для неравновесных процессов равенство (5.6) заменяется неравенством

$$dQ_{\text{нep}} < T dS. \quad (5.8)$$

При заданном изменении энтропии в неравновесном процессе тело получает меньше тепла, чем в равновесном.

§ 4. Графическое изображение равновесных состояний и равновесных процессов

1. Мы видели, что равновесное состояние однородных тел определяется заданием трех макроскопических параметров, например числом частиц, объемом и внутренней энергией, или числом частиц, объемом и температурой, или какой-нибудь другой их тройкой: из-за наличия функциональных связей между различными макроскопическими величинами одни из них можно выражать через другие. Если же ограничиться рассмотрением систем с постоянным числом частиц, то их равновесные состояния будут вполне определяться только *парой* макроскопических параметров. Поэтому для таких систем равновесные состояния удобно изображать точками плоскости, откладывая по декартовым осям значения соответствующих величин. При этом квазистатические процессы будут изображаться линиями, представляющими геометрическое место точек, через которые проходит система.

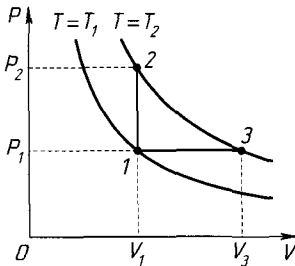


Рис. 5.1

Познакомимся сначала с тем, как выглядят некоторые процессы на плоскости PV . На рис. 5.1 показаны для примера две близкие изотермы $T=T_1$ и $T=T_2$, а также небольшие участки изохоры 12 и изобары 13 . Изохора соответствует нагреванию или охлаждению тела при постоянном объеме, а изобара — при постоянном давлении.

Поэтому они изображаются прямыми линиями, перпендикулярными к соответствующей оси. Вид же изотерм определяется тем, что их угловой коэффициент $(\partial P/\partial V)_T$, равный в силу формулы (4.20) $-V/\chi$, всегда отрицателен, так как изотермическая сжимаемость χ , как мы видели в § 5 гл. 4, всегда положительна.

Графическое изображение процессов делает наглядными многие соотношения, существующие между различными дифференциальными характеристиками тел. Из рис. 5.1 видно, например, что при изменении температуры от T_1 до T_2 изобарическое изменение объема $\Delta V = V_3 - V_1$ и изохорическое изменение давления $\Delta P = P_2 - P_1$ всегда имеют одинаковый знак, вне зависимости от того, нагревается при этом тело ($T_2 > T_1$) или охлаждается ($T_2 < T_1$)*. Мы уже говорили об этом в § 5 гл. 4, но сейчас с помощью рис. 5.1 можно продвинуться чуть дальше. При небольших ΔV , ΔP и $\Delta T = T_2 - T_1$, рассматривая изменение объема как происходящее либо по изобаре $P = P_1$, либо по изотерме $T = T_2$, в соответствии с формулами (4.19) и (4.20) можно записать

$$\Delta V = \alpha V \Delta T = \chi V \Delta P.$$

А изменение давления на изохоре $V = V_1$ в соответствии с формулой (4.21) можно представить в виде: $\Delta P = \xi \Delta T$. Сравнивая три эти равенства, получаем соотношение

$$\alpha = \chi \xi, \quad (5.9)$$

о котором упоминалось в § 5 гл. 4.

2. На PV -диаграмме простой геометрический смысл получает величина работы, совершенной над системой. По формуле (5.4) при бесконечно малом квазистатическом изменении объема элементарная работа выражается как $dA = -PdV$, где P — равновесное давление. Легко видеть, что по величине и по знаку dA равно площади полоски, заштрихованной на рис. 5.2, если принять, что направление ее обхода задается направлением процесса и условиться, как это принято в геометрии, считать площадь фигуры положительной при обходе ее против часовой стрелки и отрицательной при противоположном направлении обхода. Полная же работа, совершенная над системой в процессе $2a1$, показанном на рисунке, по величине и по знаку равна площади фигуры $2a1V_1V_2$. Указанное направление процесса соответствует положительной работе внешних сил (объем

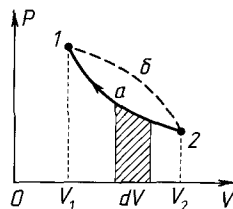


Рис. 5.2

*) В большинстве случаев повышение температуры приводит к увеличению объема при постоянном давлении. Но для воды, например, при $T < 4^\circ\text{C}$ объем растет при понижении температуры, так что в этом случае нужно считать, что на рис. 5.1 $T_2 < T_1$.



системы уменьшается). Если же проводить процесс в обратном направлении $1a2$, работа внешних сил будет отрицательной, и это значит, что в этом случае работу совершает система.

Графическое представление процессов на PV -диаграмме делает очевидным то обстоятельство, что величина работы зависит не только от начального и конечного состояний, но и от пути

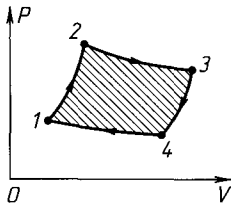


Рис. 5.3

перехода между ними. Например, в процессе $2a1$, изображенном на рис. 5.2, над системой совершается меньше работы, чем в процессе $2b1$, обозначенном на том же рисунке пунктиром. Остальную часть прироста внутренней энергии $E_1 - E_2$ система при этом добывает в виде тепла.

На рис. 5.3 изображен *круговой процесс* или *цикл 12341*. В результате кругового процесса тело возвращается в исходное со-

стояние и все макроскопические величины принимают свои исходные значения. Но работа при этом не равна нулю. Она равна площади заштрихованной на рисунке фигуры. При указанном направлении обхода эта работа отрицательна, т. е. совершается системой. Разумеется, за счет того тепла, которое она получает извне, раз ее внутренняя энергия в результате не меняется.

3. Для изображения равновесных состояний и квазистатических процессов систем с постоянным числом частиц можно с тем же успехом использовать плоскость TS . На этой плоскости простой геометрический смысл получает количество тепла,

отданного системой в течение процесса.

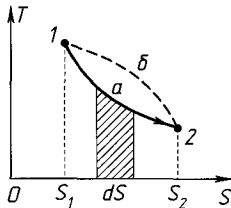


Рис. 5.4

По формуле (5.6) при бесконечно малом изменении энтропии тело отдает тепло $dH = -dQ = -TdS$, и эта величина равна площади полоски, заштрихованной на рис. 5.4, если понимать ее опять с тем же условием о знаках. Полное же количество теплоты, отданное телом, например, в процессе $1a2$, показанном на этом рисунке,

по величине и по знаку равно площади $1a2S_2S_1$ под линией, изображающей процесс. В данном случае эта площадь отрицательна, и это значит, что на самом деле система тепло получает.

Количество тепла, отданного телом, как и совершенная над ним работа, тоже зависит не только от начального и конеч-

ных состояний, но и от пути перехода между ними.

ного состояний, но и от пути перехода между ними. Тепло же, отданное в течение кругового процесса, равно площади соответствующего цикла, например, площади фигуры $1a2b1$, показанной на рис. 5.4.

На рис. 5.5 представлено, как выглядят на плоскости TS изохора 12 и изобара 13 , изображенные на рис. 5.1, в случае, когда $T_2 > T_1$. На этой плоскости угловой коэффициент любой изохоры $(\partial T/\partial S)_V$ всегда положителен. В самом деле, представив $(\partial T/\partial S)_V$ в виде $(\Delta T)_V/(\Delta S)_V$ и воспользовавшись формулой $(\Delta S)_V = (\Delta U)_V/T$, получим

$$\begin{aligned} (\Delta T)_V/(\Delta S)_V &= T \cdot (\Delta T)_V/(\Delta U)_V = \\ &= T \cdot (\partial T/\partial U)_V. \end{aligned}$$

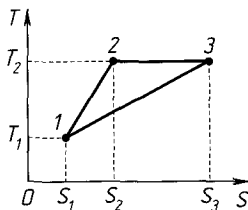


Рис. 5.5

Но мы говорили в гл. 4, что вследствие нашего определения температуры всегда $(\partial T/\partial U)_V > 0$. Поэтому точка 2 лежит на рис. 5.5 правее и выше точки 1.

Положение же точки 3 на изотерме $T = T_2$ определяется тем условием, что площади треугольников 123 на обеих плоскостях, PV и TS , при одинаковом направлении их обхода должны быть равны по величине и по знаку. В самом деле, на плоскости PV эта площадь есть работа, совершенная над системой, например, в круговом процессе 1231 . На плоскости же TS она равна теплоте, отданной телом в том же процессе. Но в результате кругового процесса тело возвращается в исходное состояние и его внутренняя энергия принимает исходное значение. Поэтому вся совершенная над телом работа должна быть отдана в виде тепла. Из одинаковости знаков рассматриваемых площадей следует, что точка 3 на плоскости TS должна лежать правее линии 12 , как и на плоскости PV .

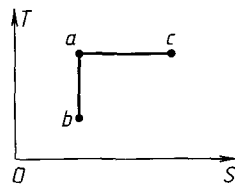


Рис. 5.6

Мы видим, таким образом, что хотя величина угла между двумя линиями (12 и 13) при переходе от плоскости PV к плоскости TS не сохраняется, взаимное их расположение и там, и там остается неизменным: линию 12 нужно поворачивать по часовой стрелке, чтобы совместить ее с линией 13 .

Вертикальная линия на плоскости TS (линия ab на рис. 5.6), изображающая *изоэнтропический процесс*, называется



адиабатой: в равновесном адиабатическом процессе энтропия, как мы знаем, должна оставаться неизменной. Горизонтальная же линия ac на этом рисунке является изотермой.

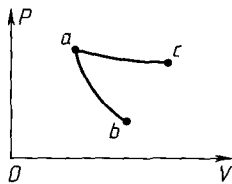


Рис. 5.7

Взаимное расположение адиабат и изотерм на плоскости PV , как мы установили, должно оставаться таким же. На рис. 5.7 оно показано для случая, когда адиабатическое понижение температуры (кривая ab) происходит при расширении тела. Мы видим, что адиабата на плоскости PV всегда идет круче изотермы. Это значит, между прочим, что

адиабатическая сжимаемость $\chi_s = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$ всегда меньше изотермической сжимаемости $\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

§ 5. Тепловые машины

1. Тепловую машину часто определяют как устройство, предназначенное для превращения в работу того тепла, которое, как говорят, *выделяется* при сгорании различного рода топлив. Однако такое определение, доставшееся нам в наследство от эпохи теплорода и паровых машин, грешит неточностью. В каком-то смысле оно еще годится для паровой машины, когда тепло действительно отбирается от горящего топлива и идет на нагрев воды в котле.

Но если реагирующие вещества образуют изолированную систему, а фактически часто так и бывает в двигателях внутреннего сгорания, то их внутренняя энергия остается неизменной и тепло не выделяется и не поглощается. Просто в результате реакции часть энергии связи молекул топлива*) переходит в энергию хаотического движения молекул продуктов горения, что приводит к повышению их температуры и давления. Это и позволяет машине совершать работу.

Поэтому лучше уточнить определение и назвать тепловой машиной теплоизолированную термодинамическую систему, способную совершать работу за счет своей *внутренней энергии*.

*) Энергия связи молекулы — это та энергия, которую нужно затратить, чтобы разделить ее на отдельные атомы. Об энергии связи атомов твердого тела мы говорили в § 4 гл. 3.



Кстати говоря, тем самым класс тепловых машин существенно расширяется. В него попадают и воздушная турбинка, работающая от баллона со сжатым газом, и гальванический элемент, и многое другое.

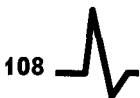
Между прочим, воздушная турбинка тоже работает за счет тепла. Если баллон с газом, вращающим турбинку, находится в хорошем тепловом контакте с окружающей средой, температура газа, а стало быть, и его внутренняя энергия остаются неизменными. Поэтому он совершает работу за счет того тепла, которое поглощает от своего окружения*). Правда, при закачивании газа в баллон мы такое же количество тепла передаем окружающей среде. Но это не меняет сути дела. Мы видим, что вовсе не обязательно сжигать топливо, чтобы превращать тепло в работу.

То, что действительно необходимо для получения работы, — это неравновесность системы. В состоянии термодинамического равновесия никакие самопроизвольные процессы невозможны. Поэтому совершать работу может только такая система, отдельные части которой не находятся в равновесии друг с другом. Замечательно при этом, что природа неравновесности практически не имеет никакого значения. Чем бы ни отличались друг от друга разные части системы — температурой, давлением, концентрацией частиц или еще чем-нибудь, — всегда можно исхитриться и направить процесс установления равновесия по такому пути, чтобы в результате совершалась работа.

Так, очевидным источником неравновесности в случае упомянутой выше турбинки будет разница давлений окружающей среды и газа в баллоне.

Неодинаковость концентраций электролита в двух половинах сосуда, разделенного полупроницаемой перегородкой, является причиной, приводящей в действие своеобразную тепловую машину, называемую *концентрационным элементом*. Это источник эдс, один из вариантов устройства которого схематически изображен на рис. 5.8. Полупроницаемая перегородка не пропускает ионы Ag^+ , но прозрачна для ионов NO_3^- , которые из-за неоднородности своей концентрации стремятся диффундировать из правой половины сосуда в левую. Но очень быстро эту диффузию останавливает встречное электрическое поле, возникающее потому, что слева от перегородки накапливается избыток отрицательных зарядов, а справа оста-

*) Таким образом, окружающая среда является неотъемлемой частью этой тепловой машины.



ется избыток положительных. Из-за наличия этого поля между опущенными в сосуд серебряными электродами устанавливается определенная разность потенциалов и элемент получает возможность совершать работу по переносу зарядов во внешнем пространстве от одного электрода к другому.

При переносе одного электрона от левого электрода к правому будет происходить следующее: а) один атом серебра левого электрода, отдав электрон, перейдет в виде иона Ag^+ в раствор; б) один ион Ag^+ справа, получив электрон, осядет на электроде; в) один ион NO_3^- для восстановления электрического равновесия перейдет из правой половины сосуда в левую; при этом он совершит работу против электрических сил, отбирая тепло от окружающей среды. В результате в растворе слева станет на одну молекулу AgNO_3 больше, а справа — на одну меньше, и система приблизится к состоянию равновесия.

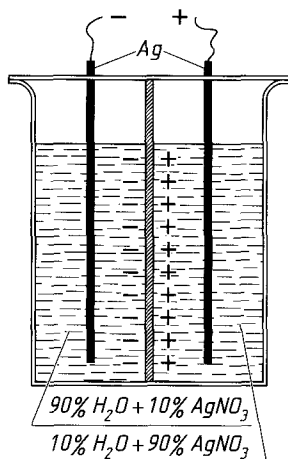


Рис. 5.8

Работа различных тепловых двигателей, будь то паровая машина, двигатель внутреннего сгорания или реактивный двигатель ракеты, в конечном

счете обеспечивается отсутствием химического равновесия в системе «топливо + окислитель»^{*}). Правда, работа здесь совершается не прямо в процессе горения, а после него, в процессе выравнивания температуры продуктов горения и окружающей среды. Так что химическая неравновесность преобразуется сначала в неравновесность термическую и механическую, связанную с различием температур и давлений в разных частях системы. Преобразование же внутренней энергии в работу непосредственно в ходе реакции осуществляется в различных химических источниках тока.

^{*}) При обычных условиях самопроизвольный процесс окисления топлива очень сильно заторможен, потому что молекулам топлива и окислителя, чтобы подойти друг к другу достаточно близко, нужно преодолеть силы взаимного отталкивания, действующие между ними на малых расстояниях. Если температура недостаточно велика, тепловой энергии молекул может не хватить для преодоления этих сил. Тогда система «топливо + окислитель» будет в течение долгого времени оставаться неравновесной.



2. Из приведенных примеров легко увидеть, что совершение работы не является *обязательным* результатом перехода той или иной неравновесной системы в состояние равновесия. Газ из баллона мы можем выпустить мимо турбинки, концентрацию электролита в концентрационном элементе уравнять, вынув полупроницаемую перегородку, а топливо, предназначенное для двигателей, — сжечь в костре. В итоге система приблизится к равновесию, но не совершит никакой работы. Поэтому встает вопрос: как же нужно поступать, чтобы получить от данной неравновесной системы максимально возможную работу?

Ясно, что эта работа будет тем больше, чем больше величина внешних сил, против которых она совершается. Газ, вытекающий из баллона, совершит тем больше работы, чем с большей силой лопасти турбинки будут противодействовать его истечению. Но максимальная величина этой силы определяется давлением в баллоне. Если давление внешних сил будет больше, газ не будет вытекать, он будет, наоборот, закачиваться обратно. Таким образом, для получения максимальной работы нужно переводить систему в равновесное состояние так, чтобы все время удерживать ее в механическом равновесии с внешними силами. При этом скорость перехода будет бесконечно мала, силы трения будут отсутствовать*), процесс будет обратимым и полная энтропия системы будет оставаться неизменной.

Это условие — обратимый перевод системы из неравновесного состояния в равновесное — является общим условием получения максимальной работы, справедливым во всех случаях. Однако конкретные причины, приводящие к «потере» работы при необратимости перехода, могут иметь разное обличье.

В случае воздушной турбинки мы называем их силами трения, назначение которых состоит в том, чтобы переводить часть внутренней энергии не в работу, а в тепло.

А что происходит в концентрационном элементе?

Величина максимальной работы, отнесенная к единице переносимого заряда, есть не что иное, как эдс элемента, т. е. разность потенциалов, устанавливающаяся между его электродами при отсутствии тока. Таково определение эдс. Но отсутствие тока означает бесконечно малую скорость переноса зарядов. Этого можно добиться, уравновешивая электрическую

*) При наличии сухого трения движение со сколь угодно малой скоростью вообще невозможно. Силы же *жидкого трения*, пропорциональные скорости, исчезают при ее стремлении к нулю.



силу, действующую на заряды в пространстве между электродами, какой-то другой силой. Тогда процесс будет обратимым: достаточно лишь чуть увеличить эту силу, чтобы заставить заряд двигаться обратно.

При конечной же скорости переноса процесс идет необратимо: чтобы заставить заряды двигаться обратно, их нужно сначала остановить. При этом конечной будет и скорость изменения концентрации ионов в электролите. Поэтому их равновесное распределение по обе стороны полупроницаемой перегородки не будет успевать, как следует, устанавливаться и определяемая этим распределением разность потенциалов будет уменьшаться. Она будет становиться меньше, чем величина эдс. Такой же механизм уменьшения напряжения при конечной величине отбираемого тока действует во всех химических источниках тока, и его обычно учитывают, вводя представление о *внутреннем сопротивлении источника*.

3. Условие неизменности энтропии системы при переходе от неравновесного состояния к равновесному позволяет вычислять величину максимальной работы, никак не конкретизируя способ ее получения. Рассмотрим задачу, которую поставил и решил в 1824 году молодой военный инженер С. Карно, размышляя о движущей силе огня*): какую максимальную работу можно получить в процессе установления равновесия между нагретым до температуры T телом и окружающей средой, температура которой $T_0 < T$?

Установление равновесия обеспечивается в данном случае переносом тепла от тела к среде. Отбирая от тела, которое называют в этой связи *нагревателем*, тепло dH и передавая среде-холодильнику тепло dQ , мы можем получить от системы «тело + среда» работу $dR = dH - dQ$. При этом мы уменьшим энтропию тела на величину dH/T и увеличим энтропию среды на величину dQ/T_0 , так что полное изменение энтропии системы будет

$$dS = \frac{dQ}{T_0} - \frac{dH}{T}.$$

При непосредственном контакте тела со средой $dQ = dH$ изменение энтропии максимально, но никакой работы не будет производиться. Максимальную же работу можно получить при

*) Так называлось его произведение: «Размышление о движущей силе огня».

условии $dS=0$, т. е. $dQ=(T_0/T)dH$ *). Ее величина

$$dR_{\max} = dH(1 - T_0/T). \quad (5.10)$$

Карно придумал и как реализовать получение этой максимальной работы. Он ввел в игру еще одно действующее лицо — *рабочее тело***), которое первоначально находится под поршнем в цилиндре при температуре и давлении окружающей среды. А что происходит с ним дальше, показано на PV - и TS -диаграммах рис. 5.9.

Сначала рабочее тело адиабатически сжимается до тех пор, пока его температура не станет равна температуре нагревателя T (линия 12). После этого оно приводится в тепловой контакт с нагревателем и, изотермически расширяясь, обратимо отбирает от него тепло dH (линия 23). На рис. 5.9, б это тепло равно площади фигуры $S_0 23S$. После этого рабочее тело расширяется адиабатически до тех пор, пока его температура не примет начальное значение T_0 (линия 34). А потом оно приводится в тепловой контакт со средой и, сжимаясь по изотерме 41, отдает ему тепло dQ . На рис. 5.9, б это тепло равно площади фигуры $S41S_0$. Из соотношения площадей на рис. 5.9, б можно еще раз убедиться в справедливости формулы (5.10).

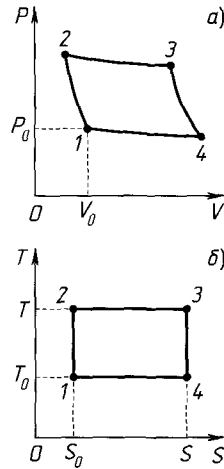


Рис. 5.9

*) Это утверждение можно аргументировать и не входя в детали преобразования внутренней энергии в работу. Почему при $dH=dQ$ неравновесная система «нагреватель + холодильник» не может произвести работу? Потому что ее внутренняя энергия в процессе установления равновесия остается неизменной: все тепло от нагревателя переходит к холодильнику. Ясно поэтому, что работа будет тем больше, чем меньше будет энергия системы «тело + среда» в конце процесса установления: за счет этого уменьшения энергии и совершается работа. Но конечное состояние этой теплоизолированной системы является равновесным и характеризуется определенным значением объема. Поэтому ее энергия будет тем меньше, чем меньше будет ее энтропия: в силу определения (4.1) и ввиду положительности температуры производная $(\partial U/\partial S)_V > 0$, и это означает, что при неизменном объеме энергия растет с увеличением энтропии и уменьшается при ее уменьшении. Но энтропия теплоизолированной системы не может убывать. В лучшем случае, при обратимости процесса, она будет оставаться неизменной. Это и есть условие получения максимальной работы: при этом конечная энергия системы будет минимально возможной.

**) Конкретно у Карно это была вода в равновесии с водяным паром.

4. Машина Карно является прообразом любого теплового двигателя, даже если он не содержит в своем составе цилиндра с поршнем, потому что все тепловые двигатели, как уже говорилось, совершают работу, используя, как и машина Карно, процесс установления теплового и механического равновесия (между продуктами горения и окружающей средой). И их работу тоже можно описать с помощью замкнутых циклов.

Рассмотрим, например, *цикл Отто*, часто используемый для поршневых бензиновых двигателей. Если внутрь цилиндра такого двигателя вставить датчик давления *a* (рис. 5.10), а перемещение поршня регистрировать датчиком *b*, то, подав сигналы от этих датчиков на соответствующие пластины осциллографа, мы увидим на его экране *индикаторную диаграмму*, примерный вид которой показан в верхней части рис. 5.10.

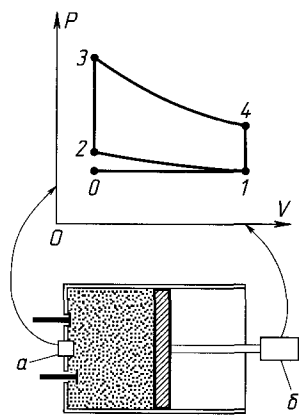


Рис. 5.10

Линия *01* этой диаграммы изображает такт всасывания горючей смеси. Линия *12* — такт ее сжатия, которое вследствие его быстроты можно с хорошей точностью считать адиабатическим. В точке *2* смесь поджигается, и линия *23* соответствует почти изохорическому процессу нарастания давления, связанному с резким повышением температуры рабочих газов. Рабочий такт двигателя изображается линией *34*, которая опять очень близка к адиабате. В конце рабочего такта открывается выхлопной клапан, и линия *41* изображает связанный с этим процесс почти изохорического падения давления до атмосферной величины. Поскольку температура рабочих газов в точке *4* все еще выше окружающей, этот процесс сопровождается отводом тепла*). И наконец, по линии *10* происходит такт выхлопа.

Линия *01* индикаторной диаграммы не связана с каким-либо изменением состояния рабочих газов. Она отображает только замену отработавшей смеси свежей ее порцией. Поэтому для термодинамического анализа цикл представляют линией *12341*

*) На *PV*-диаграмме не видно, что температура продуктов горения в точке *1* может не совпадать с температурой горючей смеси ввиду возможной разницы их плотностей.

и считают, что в цилиндре постоянно находится некоторое условное рабочее тело, которое на изохоре 23 получает тепло, необходимое для своего нагревания.

5. Отношение произведенной за цикл работы к полученному теплу — для реальных двигателей, впрочем, совершенно условному — называют термическим коэффициентом полезного действия цикла. В какой-то мере*) он характеризует эффективность преобразования внутренней энергии системы в работу. Из формулы (5.10) видно, что для цикла Карно коэффициент полезного действия

$$\eta = 1 - \frac{T_0}{T} < 1. \quad (5.11)$$

Определенный таким образом термический КПД для любых тепловых двигателей должен быть меньше единицы. Потому что процесс установления теплового равновесия между двумя частями системы, обладающими различной температурой, который используется в этих устройствах для получения работы, непременно требует передачи хотя бы части тепла от горячего тела к холодному. Иначе не будет никакого процесса установления!

Воздушная же турбинка или концентрационный элемент могут перевести в работу все тепло, которое они получают от окружающей среды, потому что в этих случаях установление равновесия связано с перераспределением молекул в пространстве и не требует передачи тепла.

Точно так же гальванический элемент может перевести в работу всю теплоту химической реакции, которая в нем происходит. И даже прихватить кое-что у окружающей среды, если теплоты реакции не хватит для совершения необходимой работы.

Но все это было понято потом. А сначала результат Карно (5.11) казался немного таинственным. В самом деле, уже было установлено, кажется, что теплота есть одна из форм энергии. Уже было показано как будто, что работу можно полностью перевести в тепло**). И было не очень понятно, почему же теплота dH , отобранная от нагревателя, не желает полностью превращаться в работу. Зачем это нужно, — часть тепла dQ отдавать холодильнику, когда, казалось бы, лучше и ее пустить в дело?

В поисках ответа на этот вопрос было открыто существование энтропии и был установлен второй закон термодинамики.

*) Но не полностью, поскольку при этом остается за кадром сам процесс горения.

***) Вообще говоря, не в тепло, а во внутреннюю энергию. Но такое смешение этих двух понятий очень распространено и в наше время.



6. Если тепловая машина работает обратимым образом, происходящие в ней процессы можно пустить в обратном направлении, чуть-чуть изменив внешние условия. Тогда, совершая над системой работу, мы получаем возможность увеличивать степень ее неравновесности.

Так, вращая газовую турбинку, можно закачать газ в баллон, и это будет уже, собственно говоря, не турбинка, а компрессор. Пропуская через концентрационный элемент ток в обратном направлении, можно увеличить разницу концентраций электролита в двух его половинах. Совершая работу над машиной Карно, можно еще больше нагреть нагреватель и охладить холодильник за счет передачи тепла от второго к первому. Именно на этом принципе основана работа всех холодильных машин.

Правда, сколько бы мы ни крутили бензиновый двигатель, мы не выжмем из него ни капли бензина. Но это показывает только, что двигатель работает в сугубо необратимом режиме: горение топлива нельзя обратить вспять.

Так же как и работа R , производимая системой в процессе установления равновесия, работа A , которую нужно совершить над системой для создания заданной неравновесности, зависит от способа проведения процесса. Используя те же соображения, которыми мы пользовались в п. 2, легко понять, что требуемая работа будет минимальной при обратимом проведении процесса, когда полная энтропия системы остается неизменной.

Задачи к главе 5

1. При небольших концентрациях раствора растворенные молекулы слабо взаимодействуют между собой. Поэтому для вычисления их энтропии можно пользоваться формулами (3.8) или (4.8), полученными для идеального газа. Пользуясь этим обстоятельством, определить величину эдс концентрационного элемента, если отношение концентраций электролита в двух половинах сосуда $n_{\text{пр}}/n_{\text{лев}} = 10$, температура среды $T_0 = 300$ К, заряд электрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Решение. Так как $v = 1/n$, где n — плотность числа частиц, то из формулы (4.8) следует

$$S = -N \ln(n) + f(T),$$

где вид функции f для нас сейчас не важен. При уменьше-

ний числа молекул на единицу в правой половине сосуда ее энтропия возрастет на $\Delta S_{\text{пр}} = \ln(n_{\text{пр}})$. При увеличении же числа молекул на единицу в левой половине сосуда ее энтропия уменьшится на $\Delta S_{\text{лев}} = -\ln(n_{\text{лев}})$. Поэтому суммарная энтропия элемента возрастет на

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пр}} + \Delta S_{\text{лев}} = \ln(n_{\text{пр}}/n_{\text{лев}}).$$

При обратимости процесса на такую же величину должна уменьшиться энтропия среды. Это значит, что среда отдаст элементу тепло

$$q = T_0 \Delta S = T_0 \ln(n_{\text{пр}}/n_{\text{лев}}).$$

За счет этого тепла ион NO_3^- переходит справа налево, совершая работу против сил электрического поля. Эта работа равна, с другой стороны, величине $e\mathcal{E}$, где e — заряд электрона, \mathcal{E} — величина эдс. Таким образом,

$$\mathcal{E} = (T_0/e) \cdot \ln(n_{\text{пр}}/n_{\text{лев}}).$$

При $\frac{n_{\text{пр}}}{n_{\text{лев}}} = 10$ имеем $\ln \frac{n_{\text{пр}}}{n_{\text{лев}}} \simeq 2,3$ и $\mathcal{E} = \frac{3 \cdot 10^2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}}{1,6 \cdot 10^{-19}} 2,3 \simeq 5 \cdot 10^{-2}$ В.

2. Каким «запасом энергии» обладает концентрационный элемент, рассмотренный в предыдущей задаче, если в правой его половине растворен один моль электролита?

Решение. Начальная энтропия элемента

$$S_{\text{н}} = -N_{\text{л}} \ln n_{\text{л}} - N_{\text{п}} \ln n_{\text{п}} + f(T).$$

Его конечная энтропия

$$S_{\text{к}} = -(N_{\text{л}} + N_{\text{п}}) \ln \frac{n_{\text{л}} + n_{\text{п}}}{2} + f(T).$$

Таким образом, увеличение его энтропии, равное уменьшению энтропии среды,

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_{\text{л}} \ln \frac{2n_{\text{л}}}{n_{\text{л}} + n_{\text{п}}} + N_{\text{п}} \ln \frac{2n_{\text{п}}}{n_{\text{л}} + n_{\text{п}}} = \\ &= N_{\text{л}} \left[\ln \frac{2}{1 + (n_{\text{п}}/n_{\text{л}})} + \frac{n_{\text{п}}}{n_{\text{л}}} \ln \frac{2(n_{\text{п}}/n_{\text{л}})}{1 + (n_{\text{п}}/n_{\text{л}})} \right]. \end{aligned}$$

Максимальная работа, которую может произвести элемент,

$$R = T_0 \Delta S = 3 \cdot 10^2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 6 \cdot 10^{22} \left(\ln \frac{2}{11} + 10 \ln \frac{20}{11} \right) \simeq 1,1 \text{ кДж.}$$



3. Как связаны между собой в адиабатическом процессе температура и объем идеального газа, энергия которого зависит от температуры по закону $u=jT$, где j — некоторое число?

Решение. Из термодинамического тождества (5.7а) $du = Tds - Pdv$. В адиабатическом процессе $ds=0$, а для идеального газа $du=jdT$, $P=T/v$. Поэтому $jdT = -Tdv/v$. Отсюда $vT^j = \text{const}$.

4. Найти термический КПД цикла Отто, считая, что рабочим телом является многоатомный идеальный газ, энергия молекул которого $u=3T$. Степень сжатия горючей смеси в цилиндре $v_2/v_1=8$.

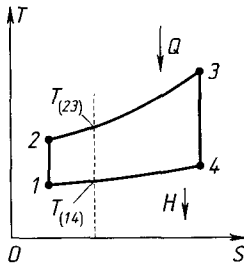


Рис. 5.11

Решение. На рис. 5.11 цикл Отто изображен на плоскости TS . В любой паре точек изохор 14 и 23 , имеющих одинаковую абсциссу, в соответствии с решением предыдущей задачи,

$$T_{(14)} \cdot v_1^{4/3} = T_{(23)} \cdot v_2^{4/3}.$$

Поэтому отношение тепла $Q = \int_2^3 TdS$, полученного в течение цикла, к теплу $H = \int_4^1 TdS$, отданному холодильнику, равно $Q/H = (v_2/v_1)^{1/3}$. Отсюда

$$\eta = \frac{Q-H}{Q} = 1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{1/3} = 50\%.$$

5. Какую минимальную работу должен затратить холодильник, чтобы превратить 1 кг воды, находящейся при температуре $T=0^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении, в лед? Теплота плавления льда $\lambda=334$ кДж/кг. Температуру окружающей среды считать равной $T_0=25^\circ\text{C}$.

Решение. Вода при 0°C и окружающая среда при 25°C образуют теплоизолированную систему, над которой производится работа A , увеличивающая степень ее неравновесности. Ввиду теплоизолированности системы $A = \Delta(E + E_0)$, где E — внутренняя энергия воды, E_0 — окружающей среды. По первому закону термодинамики

$$\Delta E = -H - P\Delta V, \quad \Delta E_0 = Q - P\Delta V_0,$$

где ΔV и ΔV_0 — изменение объема воды и среды соответственно.

Так как $\Delta V = -\Delta V_0$, то $A = \Delta E + \Delta E_0 = Q - H$. Но $H = \lambda$, $Q = = T_0 \Delta S_0$. При обратимости процесса должно быть: $\Delta S_0 = -\Delta S$, где $\Delta S = -\lambda/T$ — изменение энтропии воды при замерзании. Отсюда

$$A = \frac{T_0}{T} \lambda - \lambda = \lambda \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \simeq 0,09 \lambda = 31 \text{ кДж.}$$

В данном случае $A \ll \lambda$. Это следствие близости температур T и T_0 . При сближении температур двух тел перекачка тепла от одного из них к другому требует все меньших затрат работы.

Глава 6. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

§ 1. Равновесие в системе твердое тело—пар

1. В гл. 4 мы отмечали, что твердое тело, в принципе, может иметь определенный объем и в отсутствии внешнего давления P_e . Однако, строго говоря, при любой конечной температуре состояние тела при $P_e = 0$ не будет равновесным, потому что частицы, совершая тепловое движение, могут случайно отрываться от поверхности тела, и если их постоянно откачивать, чтобы поддерживать $P_e = 0$, объем тела будет уменьшаться до тех пор, пока все оно не испарится. Правда, это может происходить очень медленно.

Если же держать тело в замкнутом сосуде, который оно заполняет не полностью, то в сосуде появится *насыщенный пар* и тем самым установится некоторое конечное равновесное давление. Плотность частиц этого пара, n , будет определяться условием динамического равновесия: поток частиц, вылетающих с поверхности тела, должен быть равен потоку частиц $j \propto n$, адсорбируемых телом из пара. Поэтому, чем больше частиц вылетает, тем больше будет плотность пара.

Величина вылетающего потока определяется лишь температурой. Поэтому равновесная плотность частиц в паре и создаваемое ими равновесное давление не будут меняться при изотермическом увеличении объема системы. Но полная масса пара будет, конечно, при этом увеличиваться, а масса тела — уменьшаться. Иначе говоря, тело будет *возгоняться*. При



уменьшении же объема часть пара будет, наоборот, конденсироваться. В обоих случаях говорят, что в системе происходит *фазовый переход* или *фазовое превращение*, потому что различные агрегатные состояния вещества называют его *фазами*.

Если изменить температуру системы, то число вылетающих с поверхности тела частиц изменится, а вместе с ним изменятся плотность числа частиц пара и его равновесное давление. Поэтому, изменяя объем, мы будем осуществлять теперь фазовое превращение не только при новой температуре, но и при новом давлении. И если нанести все соответствующие друг другу температуры и давления перехода на плоскость (PT), то получится *линия фазовых переходов*, или — что то же самое — *кривая равновесия фаз*, примерный вид которой OA показан на рис. 6.1.

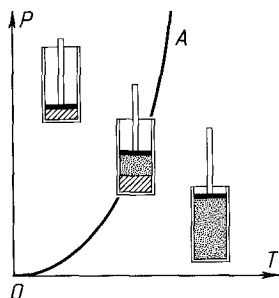


Рис. 6.1

Температуры и давления, определяемые этой кривой, соответствуют *двухфазному* состоянию системы, при котором твердое тело находится в равновесии со своим паром; фазовое превращение может происходить только при этих значениях T и P . Точки, лежащие между линией OA и осью ординат,

изображают состояния твердой фазы, когда пара нет и объем всей системы в точности равен объему тела. Точки же, лежащие между этой кривой и осью абсцисс, изображают состояния газообразной фазы.

В области двухфазных состояний, т. е. на линии OA , объем системы не определяется однозначно температурой и давлением. Его величина зависит от того, сколько частиц находится

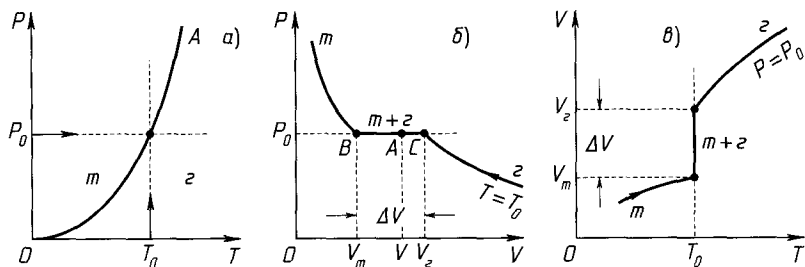


Рис. 6.2

в паре, а сколько — в конденсированном состоянии. Поэтому каждой точке этой линии соответствует не одно, а целое множество двухфазных состояний, различающихся своим объемом.

Если при неизменной температуре медленно, т. е. равновесно, увеличивать давление в системе по изотерме $T=T_0$, показанной на рис. 6.2, *а*, и следить при этом за уменьшением ее объема (рис. 6.2, *б*), можно увидеть, что при достижении давления перехода P_0 , когда газ начнет конденсироваться, объем системы будет убывать, хотя давление не будет меняться. И только после того, как весь газ сконденсируется, дальнейшее уменьшение объема снова потребует увеличения давления.

Точно так же если медленно нагревать тело по изобаре $P=P_0$ (рис. 6.2, *а*), то при достижении температуры перехода T_0 тело начнет испаряться. При этом температура системы будет оставаться неизменной — несмотря на подвод тепла и увеличение объема — до тех пор, пока испарение не закончится полностью (рис. 6.2, *в*).

2. В этой связи говорят, что объем системы испытывает скачок в точке перехода T_0 , P_0 . Величина скачка определяется разницей объемов $v_r(P_0, T_0)$ и $v_t(P_0, T_0)$, приходящихся соответственно на одну частицу пара и твердого тела при температуре и давлении перехода:

$$\Delta V = N(v_r - v_t), \quad (6.1)$$

где N — число частиц в системе.

Помимо объема, в точке перехода испытывает скачок внутренняя энергия системы

$$\Delta U = N(u_r - u_t) \quad (6.2)$$

и ее энтропия

$$\Delta S = N(s_r - s_t); \quad (6.3)$$

малыми буквами здесь обозначены соответствующие величины, приходящиеся на одну частицу каждой фазы.

При подводе тепла к двухфазной системе ее давление и температура не меняются. Меняется лишь объем. Полученная системой теплота Q идет при этом на отрыв молекул твердого тела и на работу по увеличению объема. Она называется *теплотой перехода*. Так как теплота, полученная системой в обратимом процессе, однозначно связана с изменением ее энтропии, можно записать:

$$Q = T_0 \Delta S.$$



А для теплоты перехода, приходящейся на одну частицу, получим

$$q = Q/N = T_0(s_r - s_l). \quad (6.4)$$

Такие фазовые превращения, которые характеризуются скачками объема, внутренней энергии, энтропии и ряда других параметров, а также конечной теплотой перехода, называют *фазовыми переходами первого рода*. Помимо них бывают еще фазовые переходы второго рода, при которых энтропия непрерывна и теплота перехода отсутствует, но испытывает скачок, например производная $\partial S/\partial T$. Мы не будем их касаться. Укажем только для примера, что таким образом парамагнитное вещество переходит в ферромагнитное состояние, а металл — из нормального в сверхпроводящее.

§ 2. Тройная точка и критическая точка

1. Непосредственное превращение твердого тела в пар и обратно наблюдается только в том случае, когда давления и температуры не слишком высоки. Если же нагревать твердое тело при давлении выше некоторого значения $P_{тр}$, то оно будет плавиться, а не возгоняться. Точно так же, если сжимать газ при температурах выше некоторого значения $T_{тр}$, он будет сжижаться, а не кристаллизоваться*).

О фазовых превращениях твердое тело—жидкость и жидкость—газ можно сказать буквально то же самое, что было сказано в предыдущем параграфе о фазовом переходе твердое тело—газ. Они тоже являются переходами первого рода и сопровождаются конечными скачками объема, внутренней энергии и энтропии. На плоскости (P, T) эти переходы изображаются соответствующими кривыми фазовых равновесий: твердое тело—жидкость AB и жидкость—газ AC (рис. 6.3, а). Точку A , в которой пересекаются линии OA , AB и AC , называют *тройной точкой*. При давлении $P_{тр}$ и температуре $T_{тр}$ находятся в равновесии твердая, жидкая и газообразная фазы.

На рис. 6.3, б показано, как меняется давление при увеличении объема системы по изотермам $T_2 > T_{тр}$ и $T_1 < T_{тр}$, изображенным на PV -диаграмме. При температуре T_2 наблюдаются два перехода: газ—жидкость и жидкость—твердое тело. Во втором же случае (при температуре T_1) газ переходит в твердое состояние, минуя жидкую фазу.

*) Но температура должна быть все же меньше критической — см. ниже.

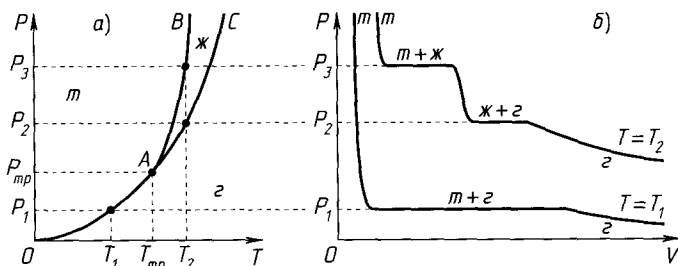


Рис. 6.3

2. Многочисленными экспериментами установлено, что кривая AC , разделяющая на плоскости (PT) жидкое и газообразное состояния, кончается в *критической точке* (P_k, T_k) (рис. 6.4, а). Что же касается кривой AB , которая разделяет жидкое и твердое состояния, то сейчас не существует никаких указаний на то, что она может где-то кончаться.

Если сжимать газ при температурах $T > T_k$, то фазового перехода газ—жидкость наблюдаться не будет (рис. 6.4, б). Просто газ будет становиться все более и более плотным, и при больших давлениях его, если угодно, можно назвать жидким. Но все это совершается непрерывно, и разделения системы на две фазы не происходит. Скачок объема, свидетельствующий о фазовом превращении газ—жидкость, появляется только при температурах $T < T_k$ (рис. 6.4, б). Обращаясь в нуль при критической температуре, этот скачок будет увеличиваться по мере того, как понижается температура перехода. При переходе же в твердую фазу скачок объема существует всегда.

Пунктирные кривые, изображенные на рис. 6.4, б, показывают, чему равны равновесные объемы разных фаз при

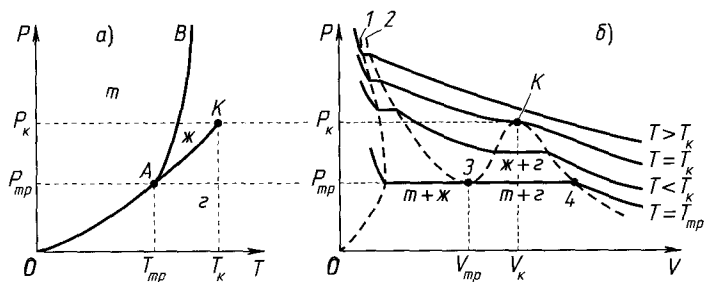


Рис. 6.4



различных значениях давления (а, стало быть, и температуры) перехода. Имеются в виду, конечно, объемы, соответствующие какому-то определенному числу частиц. Кривая $O1$ относится к твердому состоянию, $23K$ — к жидкому и $K4$ — к газообразному. Одновременно эти кривые разграничивают на плоскости (PV) область двухфазных состояний, которая находится между осью абсцисс и кривой $O123K4$, от области однофазных состояний, которая лежит выше пунктирных кривых.

3. И тройная точка, и критическая точка чем-то замечательны, но каждая по-своему. Тройная точка представляет единственную температуру и единственное давление, при которых могут находиться в равновесии твердая, жидкая и газообразная фазы одного вещества. В сосуде, в котором одновременно

находятся три эти фазы, температура и давление всегда имеют одни и те же значения, $T_{тр}$ и $P_{тр}$, и остаются неизменными — несмотря на подвод или отвод тепла — до тех пор, пока эти фазы сосуществуют.

Эта единственность тройной точки — основной аргумент в пользу выбора ее в качестве эталона температуры. Тройная точка воды обладает еще дополнительными преимуществами, связанными с удобной величиной ее температуры, возможностью хорошо очищать воду и т. д. Как уже говорилось, температура тройной точки воды принимается равной точно $273,16\text{ К}^*$.

На рис. 6.5 схематически изображено устройство, обычно применяемое для получения этой реперной температуры (**). В стеклянный сосуд 1 со впаянной внутренней пробиркой 2 заливается тщательно очищенная вода, и после обезгаживания кипячением и откачкой сосуд запаивается. Если теперь охладить его до такого состояния, чтобы в нем появились кусочки льда, то температура в нем будет равна точно $273,16\text{ К}$. И если во внутреннюю пробирку залить воду (какую-нибудь) и поместить в нее термометр 3 ,

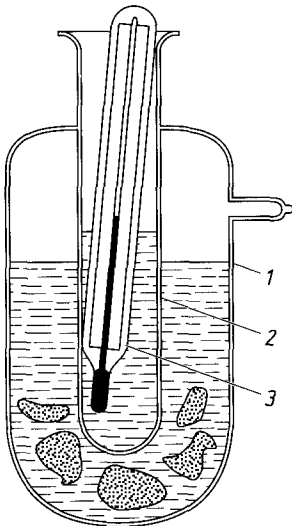


Рис. 6.5

*) Давление $P_{тр}$ оказывается равным $4,58\text{ мм рт. ст.}$

**) На жаргоне термометристов такое устройство так и называется: тройная точка.



можно быть уверенным, что его температура в точности равна этой величине. Никакой регулирующей автоматики при этом не требуется.

4. Что касается критической точки K , то в ней на первый взгляд, казалось бы, не происходит ничего особенного. Однако эта точка, в которой исчезает фазовый переход первого рода, очень необычна. В ней обращается в бесконечность изотермическая сжимаемость вещества, становятся аномально большими флуктуации плотности и творятся другие мелкие «безобразия». Изучение таких и подобных этим *критических явлений* составляет предмет бурно развивающейся в последнее время главы статистической физики. Но мы не будем на них останавливаться, отсылая читателя к прекрасному популярному обзору В. Л. Покровского.

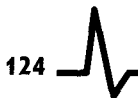
§ 3. Полиморфные превращения

Фазовые переходы первого рода не обязательно связаны с изменением агрегатного состояния. Аналогичным образом — со скачками объема и энтропии и со скрытой теплотой перехода — происходят многие *поллиморфные превращения* в твердых телах. При таких превращениях меняется кристаллическая структура и вместе с ней практически все другие свойства тела. В этой связи различные кристаллические модификации вещества тоже называют его фазами.

Вообще говоря, определить, что такое фаза, почти так же трудно, как определить, что такое состояние. В сущности, фаза — это и есть состояние. Только это не микроскопическое и не макроскопическое состояние, а целая группа макроскопических состояний, которые отличаются от состояний других групп какими-то своими характерными свойствами.

Жидкость, например, отличается от газа наличием свободной поверхности, а от твердого тела — отсутствием правильной кристаллической решетки. Различные полиморфные модификации твердого тела различаются своей кристаллической структурой. Говорят о металлической фазе и о фазе диэлектрика, о парамагнитной и ферромагнитной фазах данного вещества и т. д.

Но какие же различия достаточны для того, чтобы можно было говорить о разных фазах? Ответ на этот вопрос звучит примерно так: фазы различны, если между состояниями одной из них и состояниями другой невозможен непрерывный переход.



Иначе говоря, нужно считать, что вещество находится в одной и той же фазе до тех пор, пока не произошло фазового превращения.

И это не совсем тавтология. Потому что факт существования фазовых переходов в системе можно установить — либо экспериментально, либо теоретически. И состояния системы,

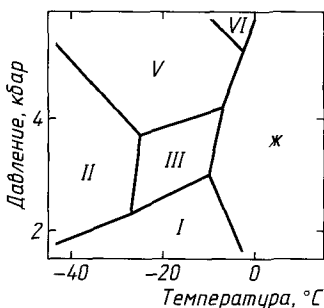


Рис. 6.6

«разделенные» фазовым переходом, нужно относить к различным фазам.

Так или иначе из-за наличия полиморфных модификаций области фазовой диаграммы между осью ординат и линией OAB на рис. 6.4, а и между осью ординат и линией OI на рис. 6.4, б не являются, вообще говоря, однородными. Они в свою очередь разбиваются на участки, соответствующие различным кристаллическим модификациям.

Пример такой ситуации приведен на рис. 6.6, на котором изображен фрагмент фазовой диаграммы для различных модификаций льда (I — обычный лед). Мы видим, что тройных точек у вещества может быть много и каждая из них соответствует сосуществованию трех каких-то фаз.

§ 4. Условие равновесия и уравнение Клапейрона—Клаузиуса

1. Попробуем теперь количественно описать кривые фазового равновесия на плоскости (PT). Рассмотрим для этого двухфазную систему, которая находится в равновесии с окружающей средой и таким образом поддерживается при определенной температуре T и определенном давлении P (рис. 6.7).

Пусть v_1 и v_2 , s_1 и s_2 , u_1 и u_2 — величины объема, энтропии и энергии, приходящейся на одну частицу соответственно в первой и второй фазах. Если ΔN частиц перейдут из фазы I в фазу 2 , то энтропия, объем и энергия двухфазной системы изменятся и эти изменения в соответствии с формулами (6.1) — (6.3) будут равны $\Delta S = \Delta N(s_2 - s_1)$, $\Delta V = \Delta N(v_2 - v_1)$, $\Delta U = \Delta N(u_2 - u_1)$.

Количество тепла, которое при этом система получит от окружающей среды (или отдаст ей)*), можно определить, вос-

*) Это есть, конечно, не что иное, как теплота перехода ΔN частиц.

пользовавшись первым законом термодинамики:

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta N[(u_2 - u_1) + P(v_2 - v_1)].$$

Это значит, что энтропия среды изменится на величину

$$\Delta S' = -\frac{\Delta Q}{T} = -\frac{\Delta N}{T}[(u_2 - u_1) + P(v_2 - v_1)].$$

Будем считать, что рассматриваемая нами система вместе с окружающей ее средой образует замкнутую систему. Изменение полной энтропии этой системы определяется суммой ΔS и $\Delta S'$. Запишем это изменение в следующем виде:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \frac{\Delta N}{T}[(u_1 - Ts_1 + Pv_1) - (u_2 - Ts_2 + Pv_2)]. \quad (6.5)$$

Характерная комбинация величин, возникающая в этой формуле, имеет специальное обозначение:

$$\mu = u - Ts + Pv \quad (6.6)$$

и называется *химическим потенциалом*. Используя это обозначение, перепишем формулу (6.5) в виде:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \frac{\Delta N}{T}(\mu_1 - \mu_2), \quad (6.7)$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы соответственно первой и второй фаз.

Из последнего выражения видно, что частицы должны самопроизвольно переходить в ту фазу, химический потенциал которой меньше: если $\mu_1 > \mu_2$, то должно быть $\Delta N > 0$, чтобы энтропия всей замкнутой системы увеличивалась, и наоборот. А условием термодинамического равновесия двухфазной системы является — помимо равенства температур и давлений — равенство химических потенциалов фаз:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (6.8)$$

И если μ_1 и μ_2 выражены через общие для обеих фаз температуру и давление, то это условие есть не что иное, как неявное уравнение кривой равновесия $P(T)$ на плоскости (PT) .

2. В самом деле, рассмотрим, например, двухфазную систему «твердое тело + пар». В этом случае плотность частиц пара всегда очень мала и его можно с хорошей точностью считать идеальным газом. Поэтому, воспользовавшись резуль-

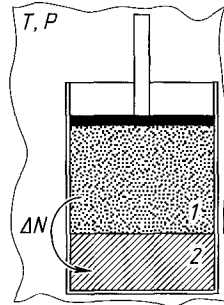


Рис. 6.7



татами §§ 2 и 5 гл. 4, для газовой фазы можно записать*):

$$u_{\Gamma} = \frac{3}{2} T, \quad P v_{\Gamma} = T, \quad s_{\Gamma} = -\ln P + \frac{5}{2} \ln T + \text{const.}$$

Подставив эти выражения в формулу (6.6), получим выражение для химического потенциала газа:

$$\mu_{\Gamma} = T \ln P - \frac{5}{2} T \ln T + T \cdot \text{const.}$$

Для твердого же тела, как было выяснено в § 2 гл. 4,

$$u_{\tau} = 3T - u_b, \quad s_{\tau} = 3 \ln T - 3 \ln \omega + \text{const.}$$

а $P v_{\tau} \ll T$, потому что $v_{\tau} \ll v_{\Gamma}$. Отсюда, используя определение (6.6) и учитывая, что характерная частота колебаний ω слабо зависит от температуры и давления, получим

и давления, получим

$$\mu_{\tau} = -3T \ln T - u_b + T \cdot \text{const.}$$

Из равенства $\mu_{\Gamma} = \mu_{\tau}$ следует:

$$\ln P = \text{const} - \frac{1}{2} \ln T - u_b/T,$$

что дает для давления насыщенных паров зависимость

$$P = \frac{\text{const}}{\sqrt{T}} e^{-u_b/T}.$$

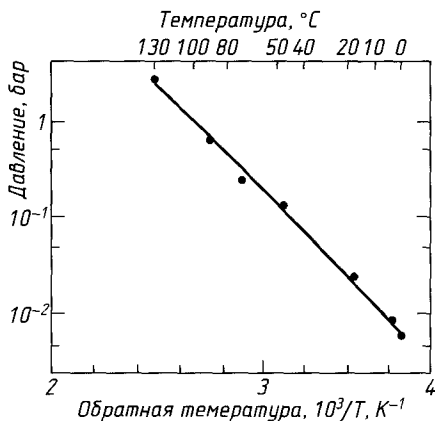


Рис. 6.8

Такая экспоненциальная зависимость давления насыщенного пара от обратной температуры характерна не только для твердых тел, но и для жидкостей вдали от критической точки. Для примера на рис. 6.8 изображены соответствующие данные для воды. Смысл этого результата в микроскопическом случае станет понятен в гл. 7.

3. В большинстве случаев мы не располагаем столь подробной информацией о свойствах фаз, как в только что рассмотренном примере. Тогда оказывается полезным перевести условие (6.8) в дифференциальную форму.

*) Как всегда, мы рассматриваем одноатомный газ.

Рассмотрим для этого две близкие точки A и B на кривой равновесия фаз на плоскости (PT) (рис. 6.9). Поскольку химические потенциалы фаз должны быть равны друг другу в обеих этих точках, должны быть равны и их изменения, возникающие при переходе от точки A к точке B :

$$\Delta_{AB}\mu_1 = \Delta_{AB}\mu_2. \quad (6.9)$$

Но из определения (6.6) следует, что

$$d\mu = du - Tds - sdT + Pdv + vdP,$$

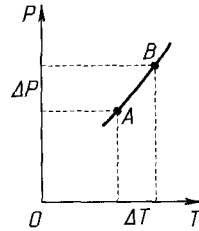


Рис. 6.9

откуда, воспользовавшись термодинамическим тождеством (5.7а) в виде $du = Tds - Pdv$, получим

$$d\mu = -sdT + vdP. \quad (6.10)$$

Поэтому условие (6.9) можно записать в виде

$$-s_1\Delta T + v_1\Delta P = -s_2\Delta T + v_2\Delta P,$$

где ΔT и ΔP — изменения температуры и давления, возникающие при переходе от точки A к точке B вдоль кривой равновесия фаз. Отсюда видно, что касательная к этой кривой

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}.$$

Если воспользоваться связью (6.4) $q = T(s_2 - s_1)$ между скачком энтропии и теплотой перехода, эту формулу можно представить в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (6.11)$$

Полученное соотношение называют уравнением *Клапейрона—Клаузиуса*. Из него можно, например, определить, как изменится давление насыщенных паров при изменении температуры или как изменится температура перехода при изменении давления, воспользовавшись экспериментальными значениями теплоты перехода и молекулярных объемов. Его часто применяют и для определения теплоты перехода по измеренной зависимости давления насыщенных паров от температуры.



§ 5. Эффекты перегрева и переохлаждения

1. Характерной особенностью фазовых переходов первого рода является существование эффектов перегрева и переохлаждения, возникающих при переходе системы из области однофазных состояний в область двухфазных состояний.

Рассмотрим для конкретности систему «жидкость + пар». Если нагревать жидкость при постоянном давлении P_0 (рис. 6.10), то фазовое превращение будет начинаться, как правило, не при равновесной температуре перехода T_0 в точке B , а при более высоких температурах, в области между точками B и C . Наоборот, при охлаждении газа скачок объема, свидетельствующий о произошедшей конденсации, может возникать при более низких, чем равновесная, температурах, в области между точками E и D .

Участок изобары BC соответствует, таким образом, *перегретой жидкости*, а участок ED — *переохлажденному пару*. Несовпадение же прямого и обратного хода фазового превращения называют *гистерезисом*.

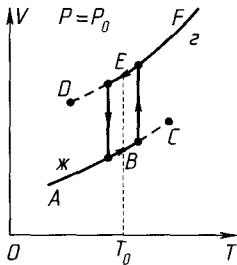


Рис. 6.10

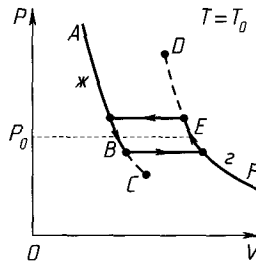


Рис. 6.11

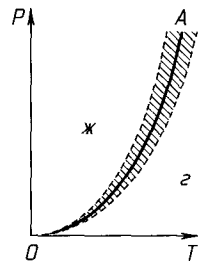


Рис. 6.12

Аналогичные явления наблюдаются и при изотермическом расширении или сжатии вещества (рис. 6.11). В то время, как равновесная изотерма изображается линией $ABEF$, переход жидкости в пар может начинаться при меньших давлениях, в области между точками B и C , а обратный переход пара в жидкость — при больших давлениях, в области между точками E и D . Участок изотермы BC соответствует, таким образом, *перегретой жидкости*, а участок ED — *переохлажденному пару*.

На плоскости (PT) наличие эффектов перегрева и переохлаждения проявляется в том, что вместо одной линии фазовых переходов, OA , возникает целая область температур и давлений,

в которой возможно фазовое превращение. Качественно эта ситуация показана на рис. 6.12.

2. В рассматриваемом случае причиной эффектов перегрева и переохлаждения служат поверхностные явления, возникающие при образовании границы раздела между фазами. Как мы сейчас увидим, эти эффекты отсутствуют, когда граница раздела плоская, как на рис. 6.7. Но если конденсация начинается с образования мелких капелек жидкости, одна из которых показана на рис. 6.13, то ситуация несколько меняется.

Дело в том, что потенциальная энергия молекул, находящихся вблизи поверхности жидкости (или твердого тела, все равно), всегда больше (т. е., будучи отрицательной, меньше по абсолютной величине), чем средняя потенциальная энергия тех молекул, которые находятся в глубине, потому что у этих «поверхностных» молекул меньше соседей, к которым они притягиваются (рис. 6.14).

Число таких молекул пропорционально площади поверхности σ и при увеличении последней внутренняя энергия жидкости — при прочих равных условиях — возрастает, а при уменьшении уменьшается. Это добавочное изменение внутренней энергии, связанное с изменением площади поверхности тела, принято записывать в виде

$$dU = \alpha d\sigma, \quad (6.12)$$

и его нужно добавлять к любым изменениям энергии двухфазной системы «жидкость+газ». Коэффициент α , определяемый этим соотношением, называют *коэффициентом поверхностного натяжения*.

Когда ΔN частиц переходят из пара в каплю радиуса r , ее объем $V = (4/3)\pi r^3$ возрастает на величину $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$, которая должна быть равна $v_{\text{ж}} \Delta N$, где $v_{\text{ж}}$ — объем, приходящийся на одну молекулу жидкости. Определив отсюда изменение радиуса $\Delta r = v_{\text{ж}} \Delta N / 4\pi r^2$, легко найти, что поверхность капли $\sigma = 4\pi r^2$ возрастает при этом на величину

$$\Delta\sigma = 8\pi r \Delta r = \frac{2}{r} v_{\text{ж}} \Delta N.$$

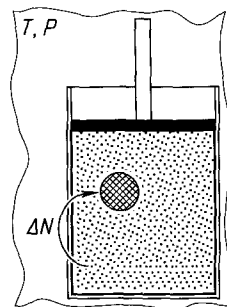


Рис. 6.13

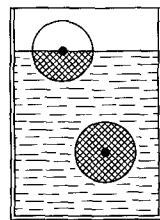


Рис. 6.14



В соответствии с формулой (6.12) это приводит к добавочному — помимо всего прочего — возрастанию внутренней энергии системы на величину

$$\Delta U = \frac{2\alpha u_{\text{ж}}}{r} \Delta N. \quad (6.13)$$

С учетом этого обстоятельства изменение энергии двухфазной системы при переходе ΔN частиц из пара в жидкость будет не просто $\Delta N(u_{\text{ж}} - u_{\text{г}})$, как это принималось в § 4 гл. 6, а станет равно

$$\Delta U = \Delta N(u_{\text{ж}} - u_{\text{г}} + 2\alpha v_{\text{ж}}/r). \quad (6.14)$$

Если теперь дословно повторить все рассуждения § 4 гл. 6, но использовать для ΔU формулу (6.14), изменение полной энтропии замкнутой системы «жидкость + пар + среда» можно представить в виде

$$\Delta S_{\text{полн}} = \frac{\Delta N}{T} (\mu_{\text{г}}(P, T) - \mu_{\text{ж}}^{(r)}(P, T)), \quad (6.15)$$

где $\mu_{\text{г}}$ по-прежнему дается формулой (6.6), а

$$\mu_{\text{ж}}^{(r)}(P, T) = u_{\text{ж}} - T s_{\text{ж}} + \left(P + \frac{2\alpha}{r}\right) v_{\text{ж}} = \mu_{\text{ж}}^{\infty}(P, T) + \frac{2\alpha}{r} v_{\text{ж}}; \quad (6.16)$$

здесь P и T — давление и температура, задаваемые средой.

Мы видим, что химпотенциал $\mu_{\text{ж}}^{(r)}$ жидкой капли радиуса r увеличен по сравнению с химпотенциалом $\mu_{\text{ж}}^{\infty}$ жидкости с плоской поверхностью за счет того, что внутри капли существует избыточное давление $\delta P = 2\alpha/r$, возникающее из-за наличия поверхностного натяжения. (Это избыточное давление служит причиной разнообразных *капиллярных явлений*, которых мы не будем касаться.)

Теперь условие равновесия между жидкой каплей и паром имеет вид

$$\mu_{\text{г}}(P, T) - \mu_{\text{ж}}^{\infty}(P, T) \equiv \Delta\mu(P, T) = (2\alpha/r) v_{\text{ж}}. \quad (6.17)$$

Оно зависит от радиуса капли r . Это условие удобно проанализировать графически, обратившись к рис. 6.15, *a* и 6.15, *б*, на которых изображены небольшие участки зависимостей $\mu_{\text{г}}$ и $\mu_{\text{ж}}^{\infty}$ соответственно от давления при постоянной температуре $T = T_0$ и от температуры при постоянном давлении $P = P_0$.

Характер этих зависимостей можно установить из следующих соображений. Согласно формуле (6.10) $d\mu = -s dT + v dP$, поэтому

$$(\partial\mu/\partial P)_T = v > 0, \text{ а } (\partial\mu/\partial T)_P = -s < 0.$$

Следовательно, наклон обеих кривых на рис. 6.15, а должен быть положительным, а на рис. 6.15, б — отрицательным. Далее, $v_r \gg v_{ж}$, а $s_r > s_{ж}$, потому что теплота перехода $q = T(s_r - s_{ж}) > 0$. Поэтому $\mu_{ж}$ должен зависеть от температуры и давления слабее, чем μ_r .

Точка пересечения кривых на рис. 6.15, а и 6.15, б отвечает условию $\mu_r = \mu_{ж}^{\infty}$ и определяет соответственно равновесное давление паров и равновесную температуру перехода в случае плоских поверхностей раздела. Для того чтобы переход начинался при таких значениях температуры и давления, газ должен находиться, например, в сосуде, стенки которого могут смачиваться образующейся жидкостью.

Но любая капля, если она даже и образуется при таких условиях из-за флуктуаций плоскости, должна будет с подавляющей вероятностью испариться: из выражений (6.15) и (6.16) видно, что при $\mu_r = \mu_{ж}^{\infty}$ условию возрастания полной энтропии соответствует $\Delta N < 0$, т. е. переход частиц из жидкости в пар.

Физический смысл этого результата понятен. По сравнению с молекулами на плоской поверхности у молекул на сферической поверхности меньше соседей, к которым они притягиваются. Поэтому им легче отрываться и переходить в пар. Значит, при той же температуре нужна бóльшая, чем в случае плоской поверхности, плотность пара (и потому большее его давление), чтобы обратный поток молекул к капле уравновесил их потерю, или при том же давлении и плотности пара — более низкая температура, чтобы уменьшилась скорость испарения капли. А если этого нет, то капля испарится.

Но если пар переохлажден, т. е. если при той же температуре T_0 его давление $P_1 > P_0$ (рис. 6.15, а) либо при том же давлении P_0 его температура $T_1 < T_0$ (рис. 6.15, б), то ситуация

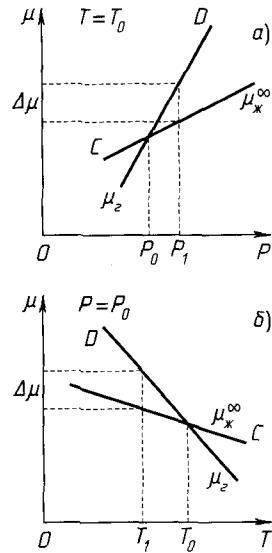


Рис. 6.15



меняется. В этих случаях существует *критический радиус* капли, определяемый условием (6.17):

$$r_c = 2\alpha v_{\text{ж}} / \Delta\mu(P, T), \quad (6.18)$$

при котором она находится в равновесии с паром.

Капли меньшего радиуса будут по-прежнему испаряться. Капли же большего радиуса должны, наоборот, увеличиваться в размерах, потому что при $r > r_c$ из (6.18) и (6.16) видно, что разность $\mu_{\text{г}} - \mu_{\text{ж}}^{(r)} > 0$. Поэтому согласно (6.15) энтропия будет увеличиваться при $\Delta N > 0$, т. е. при переходе молекул из пара в жидкость.

Мы видим, таким образом, что переохлажденный пар устойчив по отношению к малым флуктуациям плотности, приводящим к образованию капель малого радиуса, но неустойчив по отношению к большим флуктуациям. Такое состояние называют *метастабильным*, в отличие от полностью стабильных состояний, которые устойчивы по отношению к флуктуациям любой величины.

Итак, конденсация пара требует, вообще говоря, некоторого переохлаждения, которое может создаваться либо повышением давления выше равновесного давления P_0 , либо понижением температуры ниже равновесного значения T_0 .

Если переохлаждение невелико, то критический радиус капли, определяемый формулой (6.18), велик и требуется очень большая флуктуация плотности, чтобы конденсация началась. При дальнейшем же увеличении давления или понижении температуры величина критического радиуса уменьшается. Поэтому вероятность соответствующей флуктуации увеличивается. Тем самым увеличивается вероятность начала перехода. Понятно, что капля критического радиуса, раз возникнув, будет расти со скоростью, определяемой величиной переохлаждения.

И наконец, переохлажденное состояние становится совершенно неустойчивым при таких температурах и давлениях, когда условие (6.18) приводит к критическим радиусам порядка молекулярных размеров. Такие давления и температуры соответствуют точке D на рис. 6.10 и 6.11. В этой же точке должны оканчиваться кривые $\mu_{\text{г}}(P)$ и $\mu_{\text{г}}(T)$ на рис. 6.15, *a* и 6.15, *б*, потому что при больших давлениях или меньших температурах газовое состояние уже не может существовать.

3. Точно такую же роль поверхностные явления играют и при возникновении *перегретых* состояний жидкости, только

теперь все определяется выгодностью или невыгодностью образования пузырька газа. В этом случае при переходе ΔN частиц из пузырька в жидкость поверхностная энергия *уменьшается* на величину (6.13). Поэтому поверхностный член $2\alpha v_{ж}/r$ в формуле (6.16) будет отрицательным, и начало перехода, как явствует из рис. 6.15, *а* и 6.15, *б*, будет смещаться в сторону меньших давлений или больших температур. А точка *С* будет соответствовать такому радиусу пузырька, который имеет порядок атомных размеров.

4. Что же касается метастабильных состояний, возникающих при переходах жидкость—твердое тело или при полиморфных превращениях, то в их образовании, кроме аналогичных поверхностных явлений, большую роль играют затруднения, связанные с необходимостью значительных перемещений атомов при возникновении или перестройке кристаллической структуры.

При плавлении тел перегретых состояний не возникает, потому что образующаяся жидкость всегда смачивает «свое» твердое тело. Но многие жидкости и многие твердые фазы могут существовать при значительных переохлаждениях*).

Обычным примером сильно переохлажденной жидкости является стекло**), а сильно переохлажденной кристаллической фазы — алмаз, который при нормальных температурах и давлениях давно должен был бы стать графитом.

§ 6. Теория Ван-дер-Ваальса

1. То, с чем мы до сих пор имели дело в настоящей главе, — это экспериментальные факты и их *феноменологическое описание*, т. е. такое описание, при котором сам факт наличия разных фаз и фазовых превращений не следует автоматически из теории, а принимается как данный. Теория Ван-дер-Ваальса является простейшей микроскопической теорией, которая в известном смысле *предсказывает* существование этих явлений в системе «газ+жидкость». Ее успех не случаен: причиной любых фазовых переходов является взаимодействие между частицами.

*) Чем ниже температура, тем труднее атомам перемещаться. Поэтому особенно легко образуются именно переохлажденные состояния.

**) Это хорошая иллюстрация к дискуссии о том, что такое фаза. Стекло нужно считать жидкостью, а не твердым телом, потому что в нем решительно ничего не происходит при нагревании, и оно становится действительно жидким и начинает течь без всяких фазовых переходов.



С основными представлениями этой теории мы познакомились в § 3 гл. 3, а в гл. 4 установили, как связаны с температурой и объемом внутренняя энергия, энтропия и давление газа Ван-дер-Ваальса. С исследования этого последнего уравнения:

$$P = \frac{T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (6.19)$$

мы и начнем.

Проще всего провести это исследование графически, предварительно «обезразмерив» входящие в уравнение (6.19) величины P , T , v . Кстати говоря, такое обезразмеривание всегда полезно проводить при графическом представлении теоретических результатов.

Ясно, во-первых, что естественной мерой объема в уравнении (6.19) является постоянная b . Поэтому введем безразмерный объем $\omega = v/b$. Далее, естественной мерой энергии является отношение a/b , а давления — отношение a/b^2 . Поэтому введем

безразмерную температуру $\tau = Tb/a$ и безразмерное давление $\pi = Pb^2/a$. Тогда уравнение Ван-дер-Ваальса получит вид

$$\pi = \frac{\tau}{\omega - 1} - \frac{1}{\omega^2}. \quad (6.20)$$

Записанное в такой форме, это уравнение не содержит никаких характеристик индивидуальных веществ. Все различия между ними переносятся на различие в масштабах измерения объема b , температуры a/b , и давления a/b^2 . Величина b не

очень сильно меняется от газа к газу и имеет порядок 10^2 \AA^3 . Напротив, диапазон значений константы a довольно велик: примерно от 10^3 до $10^6 \text{ К} \cdot \text{ \AA}^3$. Это значит, что введенная нами единица температуры a/b по порядку величины может находиться в пределах между 10 и 10^4 К , а единица давления a/b^2 — между 10 и 10^4 бар .

На рис. 6.16 на плоскости (π, ω) показано несколько изотерм, описываемых уравнением (6.20). Здесь же для сравнения

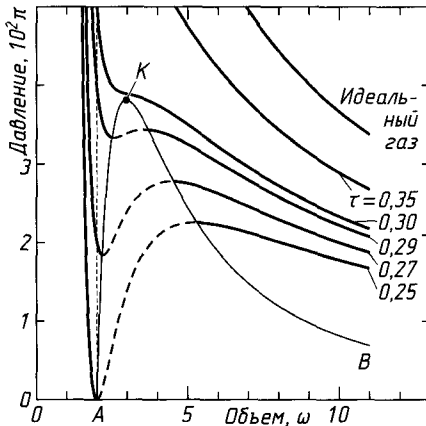


Рис. 6.16

в том же масштабе показана изотерма идеального газа $\pi = \tau\omega$, соответствующая температуре $\tau = 0,35$. Видно, что при высоких температурах поведение газа Ван-дер-Ваальса качественно не отличается от поведения идеального газа, хотя равновесное давление в нем при том же объеме систематически меньше, чем давление в идеальном газе.

Но при температурах ниже $\tau = 0,3$ ход ван-дер-ваальсовских изотерм качественно меняется: на них появляются участки, на которых давление уменьшается при уменьшении объема и увеличивается при его увеличении.

Эти участки показаны на рис. 6.16 пунктиром.

Нетрудно понять, однако, что состояний с такой зависимостью давления от объема в действительности не может существовать, потому что при этом система становится механически абсолютно неустойчивой. В самом деле, при любом случайном уменьшении объема давление газа упадет, и после этого внешнее давление будет сжимать его все сильнее и сильнее. А при любом случайном возрастании объема давление газа станет больше внешнего и он начнет необратимо расширяться.

Это необратимое сжатие или расширение будет заканчиваться, очевидно, на левой или на правой ветвях изотермы, где производная $(\partial P/\partial V)_T$ имеет нормальный отрицательный знак.

Такие неустойчивые состояния фигурируют в теории Ван-дер-Ваальса наравне с устойчивыми только потому, что эта теория основана на приближении среднего поля, которое полностью игнорирует флуктуации. Если же «включить» флуктуации объема, то из сказанного ясно, что «выживут» только устойчивые состояния, а неустойчивые никогда не будут наблюдаться.

Теперь важно заметить, что эти неустойчивые состояния, о которых сейчас идет речь, являются, конечно, состояниями *однородной* системы. Потому что в теории Ван-дер-Ваальса мы с самого начала предполагаем, что все молекулы находятся в одинаковых условиях.

Поэтому изложенные соображения просто показывают, что у вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, существует целая область температур, давлений и объемов, в которой оно не может оставаться однородным. На плоскости (PV) эта область лежит между осью абсцисс и кривой AKB , показанной на рис. 6.16, которая есть геометрическое место точек максимумов и минимумов ван-дер-ваальсовских изотерм.

2. Таким образом, теория Ван-дер-Ваальса, дополненная соображениями устойчивости, показывает, что при температурах



и давлениях, ниже некоторых критических, которые определяются положением вершины k кривой AKB , все однородные состояния вещества распадаются на две группы, одна из которых находится левее кривой AKB , а другая — правее этой кривой. Видно, что в состояниях первой группы плотность вещества больше, а сжимаемость гораздо меньше, чем в состояниях второй группы. Иначе говоря, различие между ними точно такое же, как различие между состояниями жидкой и газообразной фаз.

Уравнение кривой AKB легко найти, приравнявая нулю производную $(\partial\pi/\partial\omega)_\tau$. Дифференцируя уравнение (6.20), получим соотношение между объемом и температурой состояний, лежащих на этой кривой:

$$\tau = 2(\omega - 1)^2 / \omega^3, \quad (6.21)$$

а подставив это значение температуры обратно в уравнение (6.20), найдем связь между объемом и давлением этих состояний:

$$\pi = (\omega - 2) / \omega^3. \quad (6.22)$$

Из формул (6.21) и (6.22) нетрудно убедиться, что максимальные значения τ и π на кривой AKB достигаются при одной и той же величине $\omega = \omega_k = 3$ и равны

$$\tau_k = 8/27, \quad \pi_k = 1/27.$$

Эти числа определяют положение вершины кривой AKB , т. е. положение критической точки K . В обычных единицах критические параметры газа Ван-дер-Ваальса выражаются через константы a и b следующим образом:

$$v_k = 3b, \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad P_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (6.23)$$

Чаще всего ван-дер-ваальсовы постоянные определяются именно из этих соотношений по экспериментально измеренным значениям критической температуры T_k и критического давления P_k . Согласие измеренного значения критического объема v_k с величиной $3b$ может при этом служить критерием того, насколько удачно поведение вещества описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Обычно это согласие оказывается не очень хорошим.

3. Чтобы выяснить, при каких условиях жидкая и газообразная фазы могут равновесно сосуществовать, рассмотрим поведение химического потенциала газа Ван-дер-Ваальса*).

*) Как всегда, одноатомного.

Воспользовавшись найденными в гл. 4 выражениями для его внутренней энергии и энтропии, по формуле (6.6): $\mu = u - Ts + Pv$ найдем

$$\mu = Pv - \frac{a}{v} - T \ln(v - b) + f(T),$$

где $f(T)$ включает в себя все члены, остающиеся постоянными на изотерме. Переходя в этом выражении к безразмерным величинам τ и ω , для безразмерного химического потенциала $\mu' = \mu b/a$ получим

$$\mu' = \pi \omega - \frac{1}{\omega} - \tau \ln(\omega - 1) + \psi(\tau). \quad (6.24)$$

Это выражение снова проще всего исследовать графически. Чтобы получить зависимость химического потенциала от давления, нужно, задавшись определенным значением температуры τ , вычислить по формуле (6.20) для каждой величины ω соответствующее давление π и подставить эти значения ω и π в формулу (6.24).

Полученные таким образом результаты для $\tau = 0,25$ представлены на рис. 6.17, а, а на рис. 6.17, б еще раз показана соответствующая изотерма на плоскости $\pi\omega$. Одинаковыми буквами на этих рисунках обозначены одинаковые состояния, а пунктиром показаны те части кривых, которые соответствуют абсолютно неустойчивым состояниям однородной системы и никогда не реализуются.

Мы видим, что остающиеся ветви химического потенциала на рис. 6.17, а имеют точно такой вид, как это было показано на

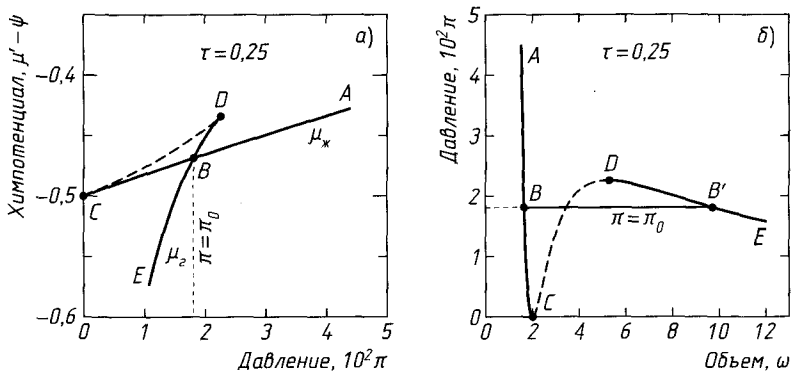


Рис. 6.17



рис. 6.15, а. Точка их пересечения B определяет давление (температура у нас задана), при котором могут находиться в равновесии жидкая и газообразная фазы. На плоскости $p\omega$ эта точка отображается концами изобары BB' . Между точками B и C находятся перегретые состояния жидкости, а между точками B' и D — переохлажденные состояния пара.

Задачи к главе 6

1. При нормальном давлении температура кипения гелия $T_0 = 4,2$ К. Для ее понижения используют откачку паров гелия. Как сильно нужно понизить давление для достижения температуры $T = 2$ К, если теплота испарения гелия $Q = 25$ Дж/г слабо зависит от температуры в этом интервале температур? Пары гелия считайте идеальным газом.

Решение. Используя уравнение Клапейрона—Клаузиуса (6.11) и учитывая, что $v_r \gg v_{ж}$, получим $dP/dT = q/Tv_r$. Из уравнения состояния $v_r = T/P$. Таким образом,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{T^2}, \quad \frac{dP}{P} = \frac{qdT}{T^2} \quad \text{и} \quad P = P_0 \exp \left\{ -q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}.$$

В этих формулах q — теплота испарения на одну молекулу. Учитывая, что молекулярная масса гелия равна 4, имеем $q = 4Q/N_A$. Таким образом, показатель экспоненты

$$q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{4Q}{N_A} \frac{1}{4k_B} = \frac{25 \text{ Дж}}{8,3 \text{ Дж}} \simeq 3.$$

Отсюда

$$P = P_0 e^{-3} \simeq 38 \text{ мм рт. ст.}$$

2. Оценить критический радиус капли в переохлажденном водяном паре, находящемся при атмосферном давлении и температуре $T = 99^\circ\text{C}$. Коэффициент поверхностного натяжения воды при такой температуре $\alpha = 6 \cdot 10^{-2}$ Н/м, теплота парообразования $Q = 2,3$ кДж/г, плотность $\rho = 1$ г/см³.

Решение. В соответствии с формулой (6.10) $(\partial\mu/\partial T)_p = -s$. Поэтому

$$\mu(T, P_0) \simeq \mu(T_0, P_0) - s\Delta T.$$

Учитывая, что $\mu_r = \mu_{ж}^\infty$ при $T = T_0$ и $P = P_0$, получим

$$\mu_r(T, P_0) - \mu_{ж}^\infty(T, P_0) = (s_{ж} - s_r)\Delta T = q \frac{\Delta T}{T_0}.$$

Здесь на последнем шаге использована формула, аналогичная (6.4). Критический радиус определяется условием (6.18), которое дает

$$r_c = \frac{2\alpha v_{\text{ж}}}{q} \frac{T_0}{\Delta T} \equiv \frac{2\alpha v_{\text{ж}} N_0}{q N_0} \frac{T_0}{\Delta T},$$

где N_0 — число молекул в 1 м^3 . Так как $v_{\text{ж}} N_0 = 1 \text{ м}^3$, а $q N_0 = Q \cdot 10^6 \text{ г} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ Дж}$, получаем

$$r_c \approx \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{-2}}{2,3 \cdot 10^9} \frac{4 \cdot 10^2}{1} \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

3. Используя численные данные предыдущей задачи и считая водяной пар идеальным газом, оценить критический радиус капли в переохлажденном паре, находящемся при давлении $P = 1,1 \text{ атм}$ и температуре $T_0 = 100^\circ\text{С}$.

Решение. В соответствии с формулой (6.10) $(\partial\mu/\partial P)_T = v$. Поэтому

$$\mu(T_0, P) \approx \mu(T_0, P_0) + v\Delta P.$$

Отсюда $\mu_r(T_0, P) - \mu_{\text{ж}}^\infty(T_0, P_0) \approx v_r \Delta P$. Из условия (6.18) получаем, учитывая уравнение состояния $Pv_r = k_B T$ (в удобных единицах):

$$r_c \approx \frac{2\alpha v_{\text{ж}}}{k_B T_0} \frac{P_0}{\Delta P} \equiv \frac{2\alpha v_{\text{ж}} N_A}{T_0 k_B N_A} \frac{P_0}{\Delta P}.$$

Так как $v_{\text{ж}} N_A = 18 \text{ см}^3$, $k_B N_A = R = 8,3 \text{ Дж}$, находим

$$r_c \approx \frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{4 \cdot 10^2 \cdot 8,3} \cdot \frac{1}{0,1} \approx 6 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

4. Оценить, при каком давлении переохлажденный водяной пар, находящийся при температуре $T_0 = 100^\circ\text{С}$, становится абсолютно неустойчивым, полагая, что наименьший критический радиус капли имеет порядок двух ван-дер-ваальсовских диаметров. Коэффициент поверхностного натяжения воды $\alpha = -6 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$, водяной пар считать идеальным газом.

Решение. В соответствии с решением предыдущей задачи при большом отличии давления от равновесного

$$\mu_r(T_0, P) - \mu_{\text{ж}}^\infty(T_0, P_0) = \int_{P_0}^P v_r dP = T \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = T \ln \frac{P}{P_0}.$$

Таким образом, из (6.18) получаем

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\alpha v_{\text{ж}}}{Tr_c},$$



где $P_0 = 1$ атм — давление, соответствующее при $T = 100^\circ\text{C}$ величине $r_c = \infty$. Отсюда

$$P_{\max} = P_0 \exp\left(-\frac{2\alpha v_{\text{ж}}}{Tr_{c \min}}\right).$$

Ван-дер-ваальсовский диаметр

$$d \sim (v_{\text{ж}})^{1/3} = \left(\frac{\mu}{\rho_{\text{ж}}} N_A\right)^{1/3} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Числа:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{2 \cdot 6 \cdot 10^{-2} \cdot 27 \cdot 10^{-30}}{4 \cdot 10^2 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 3 \cdot 10^{-10}}\right) \approx 3 \text{ атм.}$$

5. Оценить, насколько должна понизиться температура воздуха, относительная влажность которого $f = 80\%$, чтобы начала выпадать роса. Начальная температура $T_0 = 25^\circ\text{C}$. Теплота испарения воды $Q = 2,3$ кДж/г. Пары воды считать идеальным газом.

Решение. На рис. 6.18 приведена кривая равновесия вода—пар OA . До тех пор пока роса не выпала, плотность паров воды не меняется. Поэтому при понижении температуры будет падать и их давление по закону $P = nT$, показанному на рис. 6.18. Из уравнения Клапейрона—Клаузиуса (6.11) имеем

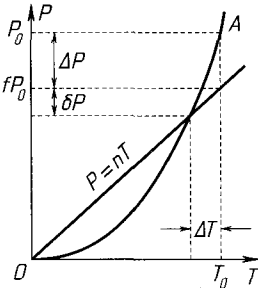


Рис. 6.18

$$\frac{\Delta P + \delta P}{T} = \frac{q}{T_0 v_r} = q \frac{P_0}{T_0^2}.$$

Так как $\Delta P = (1-f)P_0$, а $\delta P = n\Delta T = fP_0\Delta T/T_0$, то $\delta P/\Delta P \ll 1$. Поэтому

$$\frac{1-f}{\Delta T} = \frac{q}{T_0^2}, \text{ т. е. } \Delta T = (1-f) \frac{T_0}{q} T_0 = (1-f) \frac{T_0 k_B N_A}{q N_A} T_0.$$

Отсюда, учитывая, что $qN_A = Q\mu$, где $\mu = 18$ г — молярная масса воды,

$$\Delta T \approx 0,2 \cdot \frac{3 \cdot 10^2 \cdot 8,3}{2,3 \cdot 10^3 \cdot 18} \cdot 3 \cdot 10^2 \approx 3,6^\circ\text{C}.$$

6. В сосуде под поршнем находятся пары спирта при комнатной температуре и давлении на 20% ниже давления перехода пар—жидкость. Для создания переохлажденного пара поршень быстро выдвигают.

Оценить, какое минимальное увеличение объема для этого необходимо, считая, что расширение происходит адиабатически. Для этилового спирта теплота испарения $Q=850$ Дж/г, молярная масса $\mu=46$ г. Пары считать идеальным многоатомным газом со средней энергией молекул $u=jT$ с $j=6$.

Решение. На рис. 6.19 показана кривая перехода пар—жидкость OA и небольшой участок адиабаты. Из решения задачи 4 гл. 5 известно, что уравнение адиабаты имеет вид $vT^j = \text{const}$, следовательно, на адиабате

$$\frac{\delta v}{v} = -\frac{j\Delta T}{T} \quad \text{и} \quad \frac{\delta P}{P} = \frac{(j+1)\Delta T}{T}.$$

Из уравнения Клапейрона—Клаузиуса (6.11), воспользовавшись уравнением состояния идеального газа, получаем

$$\frac{\delta P + \Delta P}{\Delta T} = \frac{qP_0}{T_0^2}.$$

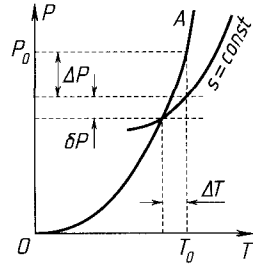


Рис. 6.19

Отсюда

$$\frac{(j+1)P_0}{T_0} + \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{qP_0}{T_0^2}, \quad \text{т. е.} \quad \Delta T = \frac{T_0 \Delta P}{P_0(q/T_0 - j - 1)}.$$

Теперь для относительного изменения объема находим

$$\frac{\Delta v}{v} = (j+1) \frac{\Delta P}{P_0} \frac{1}{q/T_0 - j - 1}.$$

Числа:

$$\frac{q}{T_0} = \frac{qN_A}{T_0 k_B N_A} = \frac{Q\mu}{T_0 k_B N_A} = \frac{850 \cdot 46}{300 \cdot 8,3} \approx 16.$$

Таким образом, получаем

$$\Delta v/v \approx 17,5\%.$$

7. В условиях предыдущей задачи вместо паров спирта — пары ацетона при 100°C и давлении на 20% ниже давления перехода. Для ацетона $\mu=58$ г, $Q=250$ Дж/г, $j=10$. Приведет ли адиабатическое расширение к переохлаждению пара?

Решение. Нет, так как теперь $q/T_0 < j+1$ и пар нужно сжимать.



Сотри случайные черты,
И ты увидишь: мир прекрасен.

А. Блок

**Глава 7. РАВНОВЕСНОЕ СТАТИСТИЧЕСКОЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ**

§ 1. Каноническое распределение

1. Способ, которым мы пользовались в гл. 3 для определения равновесной энтропии простейших макроскопических объектов и тем самым для выяснения свойств их равновесного состояния, трудно применять в более сложных ситуациях, потому что он основан на вычислении статистического веса, провести которое часто бывает весьма затруднительно. В настоящей главе мы познакомимся с другим методом микроскопического описания равновесного состояния, в основе которого лежит анализ распределения подсистем по различным возможным их микросостояниям.

Мы знаем, что в изолированной системе, внутренняя энергия которой E неизменна, те микросостояния, которые соответствуют заданной величине E , равновероятны, а остальные — невозможны. Любая же подсистема такой системы может попадать с течением времени в состояния с различной энергией ϵ . И по-прежнему все ее микросостояния, относящиеся к какому-то одному значению ϵ , будут равновероятными: пока энергия не меняется, подсистему можно считать изолированной. Но микросостояния с различными значениями ϵ уже не будут равновероятны.

Вероятность попадания подсистемы в какое-то микросостояние с энергией ϵ в условиях термодинамического равновесия всей системы можно найти из следующих соображений. Рассмотрим такое макроскопическое состояние системы, в котором интересующая нас подсистема находится в каком-то определенном микросостоянии с данным значением ϵ , а остальная часть системы — в равновесном макроскопическом состоянии с энергией $E - \epsilon$, где E — полная энергия системы. Если не

интересоваться аномально большими флуктуациями и считать, что $\varepsilon \ll E$, эта оставшаяся часть системы будет иметь определенную температуру T , практически не зависящую от величины ε , и будет играть для подсистемы роль термостата.

Число микросостояний, реализующих рассматриваемое макроскопическое состояние системы, т. е. его статвес $\tilde{G}(E; \varepsilon)$, будет равно произведению статвеса $\tilde{G}_T(E - \varepsilon)$ равновесного состояния термостата с энергией $E - \varepsilon$ на «статвес» $\tilde{g} = 1$ отдельного микросостояния подсистемы:

$$\tilde{G}(E; \varepsilon) = \tilde{G}_T(E - \varepsilon) \tilde{g} \equiv \tilde{G}_T(E - \varepsilon). \quad (7.1)$$

Ввиду равновозможности всех микросостояний изолированной системы вероятность осуществления такого макроскопического состояния, а значит, и вероятность $w(\varepsilon)$ попадания нашей подсистемы в какое-то микросостояние с энергией ε будут пропорциональны величине $\tilde{G}(E; \varepsilon)$. Поэтому $w(\varepsilon) \propto \tilde{G}_T(E - \varepsilon)$.

Если ввести в рассмотрение энтропию термостата $S_T(E - \varepsilon) = -\ln \tilde{G}_T(E - \varepsilon)$, можно понять, что она будет уменьшаться по мере увеличения энергии подсистемы, поскольку при фиксированном объеме последней эта энергия будет забираться у термостата в виде тепла. Учитывая, что температура термостата при этом не меняется, и воспользовавшись формулой (5.5), можно записать $S_T(E - \varepsilon) = S_T(E) - \varepsilon/T$. Это значит, что

$$\tilde{G}_T(E - \varepsilon) = \tilde{G}_T(E) e^{-\varepsilon/T}. \quad (7.2)$$

Отсюда следует, что вероятность $w(\varepsilon)$ можно представить в виде

$$w(\varepsilon) = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon/T}, \quad (7.3)$$

где коэффициент пропорциональности, записанный как $1/Z$, вводит новый параметр Z , называемый *статистической суммой* подсистемы или, короче, ее *статсуммой*.

Величину Z можно найти, воспользовавшись условием нормировки

$$\sum_{(c)} w(\varepsilon) = 1,$$

откуда получаем

$$Z = \sum_{(c)} e^{-\varepsilon/T}. \quad (7.4)$$

Суммировать в этих выражениях нужно так, чтобы перебрать



все возможные микросостояния подсистемы, имеющие самые разные энергии. Пусть вас пока не смущает вопрос, как реально проводить такое суммирование. В следующем параграфе мы покажем на паре примеров, как это можно сделать.

2. Распределение вероятностей (7.3) называют *каноническим*. Оно определяет вероятность попадания подсистемы в любое из микросостояний, имеющих энергию ε . Это не есть, конечно, вероятность того, что подсистема будет иметь *энергию*, равную ε , потому что у подсистемы может быть много микросостояний с одной и той же энергией, и в каждом из них она может оказаться с вероятностью (7.3).

Характерную экспоненциальную форму закона (7.3) впервые нащупал Максвелл в 1860 году, разбирая частный вопрос о распределении молекул идеального газа по скоростям. Больцман совсем на другом пути воспроизвел и углубил результат Максвелла, показав, что он следует из условия максимальной энтропии в равновесном состоянии. Для этого ему нужно было догадаться, что энтропия есть логарифм числа микросостояний, реализующих данное макроскопическое состояние. Универсальный характер максвелл-больцмановского распределения, и в особенности его пригодность для описания свойств макроскопически больших подсистем, в свою очередь состоящих из множества частиц, был особенно ясно осознан Гиббсом, который и предложил этот термин: «каноническое распределение». В этой связи говорят иногда, что это распределение описывает поведение *системы, находящейся в термостате*.

3. Каноническое распределение справедливо для любых *независимых* подсистем полной системы, потому что лишь для независимых подсистем справедливо соотношение (7.1). В этой связи нужно особо отметить, что каноническое распределение не всегда можно применять к частицам идеального газа.

В самом деле, мы видели в § 2 гл. 3, что равновесный статвес системы N частиц газа, \tilde{G}_N , не равен произведению N статвесов отдельных частиц \tilde{g} . Это значит, что соотношение (7.1) не справедливо, когда термостат состоит из частиц, не отличимых от частицы, рассматриваемой в качестве подсистемы.

Правда, в классическом приближении, когда число частиц в системе $N \ll \tilde{g}$, в том микросостоянии, в котором находится частица-подсистема, практически никогда не будет ни одной частицы термостата. В этом случае каждое истинное микросостояние системы будет включать в себя ровно N таких микросостояний,



которые при различных частицах различались бы перестановкой одной из частиц термостата с частицей-подсистемой. Поэтому вместо формулы (7.1), которая предполагает различимость частиц, в этом случае нужно было бы написать: $\tilde{G}(E; \varepsilon) = \tilde{G}_T(E - \varepsilon) \tilde{g} / N \equiv \tilde{G}_T(E - \varepsilon) / N$. При этом все дальнейшие рассуждения, в том числе и формула (7.3), остаются справедливыми.

Но начиная со значений $N \sim \tilde{g}$ и тем более при $N \gg \tilde{g}$, когда много частиц термостата находится в том же состоянии, что и частица-подсистема, даже такая квазимультимпликативность статвеса утрачивается*). Хотя между частицами газа не существует никаких силовых взаимодействий, их состояния, оказывается, уже нельзя просто комбинировать друг с другом, чтобы получать различные микросостояния системы!

Все это можно интерпретировать как указание на то, что между движениями тождественных частиц в том случае, когда они могут подходить друг к другу достаточно близко, возникают определенные корреляции, связанные с их неразличимостью. Анализ многочисленных других проявлений этих корреляций показывает, что их характер зависит от природы частиц. Частицы одного типа, называемые в этой связи *фермионами*, никогда не попадают вместе в одно состояние. Частицы же другого типа — *бозоны*, напротив, предпочитают скапливаться в состояниях, уже занятых другими бозонами**). В обоих случаях сам факт присутствия или отсутствия одной из частиц в каком-то состоянии в той или иной степени *предопределяет* состояние других.

К фермионам относятся электроны, нейтроны, протоны и большинство других элементарных частиц. А атомы гелия являются бозонами. «Индивидуализм» фермионов определяет всю специфику поведения электронов в металле, а «коллективизм» бозонов — очень необычные свойства жидкого гелия.

§ 2. Статистическая сумма

1. Мы видим, что равновесное статистическое распределение подсистем по своим микросостояниям имеет универсальный характер. Различные подсистемы отличаются друг

*) В следующей главе мы увидим, что для обычных газов такие условия никогда не достигаются. Но они характерны, например, для газа электронов в металле или для газа фотонов, существующих внутри нагретой полости.

**) Такое поведение частиц тесно связано с теми необычными свойствами описывающих микромир вероятностей, о которых упоминалось в § 5 гл. 1.



от друга не типом этого распределения, а только величиной статсуммы. Статсумма выступает, таким образом, в роли одного из макроскопических параметров, характеризующих равновесное состояние, и может быть использована для вычисления равновесных значений других макроскопических величин. Оказывается, более того, что ее очень удобно применять для этой цели, и в §§ 3 и 4 мы покажем на паре примеров, как это делается. Но прежде вычислим пару простых статсумм.

2. Обратимся сначала к системе гармонических осцилляторов, которая является простейшей моделью твердого тела (см. § 4 гл. 3). Случайные колебания атомов можно представить как наложение, суперпозицию трех случайных колебаний, вдоль осей x , y и z соответственно, каждое из которых происходит независимо от двух других. Это позволяет рассматривать их поодиночке. Поэтому забудем на время о других направлениях и будем считать, что мы имеем дело с *одномерным осциллятором*, совершающим случайные колебания вдоль оси x из-за взаимодействия с частицами термостата, находящегося при температуре T .

Энергия такого осциллятора ε_x связана с соответствующими компонентами импульса p_x и смещения x соотношением: $\varepsilon_x = p_x^2/2m + m\omega_x^2 x^2/2$, где ω_x — собственная частота колебаний. С этим выражением мы уже сталкивались в § 5 гл. 3. Сейчас нам удобнее будет записать его в чуть более общем виде:

$$\varepsilon_x = p_x^2/a + x^2/b, \quad (7.5)$$

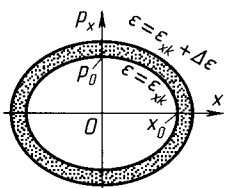


Рис. 7.1

введя коэффициенты $a=2m$ и $b=2/m\omega_x^2$. Тогда мы сможем воспользоваться результатами наших вычислений и в следующем пункте, в котором речь пойдет об идеальном газе.

Микросостояния осциллятора описываются парой чисел (x, p_x) , и их удобно изображать точками *фазовой плоскости*, показанной на рис. 7.1. Как видно из формулы (7.5), состояния с заданной энергией ε_x лежат на эллипсе с полуосями $x_0 = \sqrt{b\varepsilon_x}$, $p_0 = \sqrt{a\varepsilon_x}$, а состояния с энергиями между ε_x и $\varepsilon_x + \Delta\varepsilon$ — в пределах полоски, ограниченной двумя близкими эллипсами с соответствующими полуосями.

В классической картине, в которой микросостояния могут меняться непрерывно, их число $\Delta\tilde{g}$ в пределах какой-то области фазовой плоскости естественно определить как величину,

пропорциональную площади этой области. Площадь эллипса с полуосями x_0, p_0 равна $\pi x_0 p_0 = \pi \sqrt{ab} \epsilon_x$, поэтому площадь полоски есть $\pi \sqrt{ab} \Delta \epsilon$. Записывая коэффициент пропорциональности в виде $1/h$, для числа состояний осциллятора с энергиями между ϵ_x и $\epsilon_x + \Delta \epsilon$ получим

$$\Delta \tilde{g} = \pi \sqrt{ab} \Delta \epsilon / h. \quad (7.6)$$

Видно, что введенную величину h можно трактовать как фазовую площадь, занимаемую одним состоянием одномерного движения. В рамках классических представлений введение такой площади нужно рассматривать просто как удобный прием, позволяющий говорить о числе состояний, но не имеющий физического смысла, потому что в классической картине состояние — это все-таки точка (x, p_x) , не имеющая размера. Поэтому в конце концов нам нужно было бы устремить h к нулю. В следующей главе мы увидим, однако, что есть много экспериментальных фактов, понять которые можно только полагая, что $h \neq 0$.

Перейдем теперь к вычислению Z . Чтобы провести суммирование в формуле (7.4), нужно выбрать какое-то состояние, вычислить для него величину экспоненты $e^{-\epsilon_x/T}$, прибавить к ней величину экспоненты в другом состоянии, в третьем, четвертом и т. д.

Если начать такое суммирование с состояний, лежащих внутри полоски, показанной на рис. 7.1, то его результатом будет просто произведение $e^{-\epsilon_x/T} \Delta \tilde{g}$, где $\Delta \tilde{g}$ взято из формулы (7.6), поскольку энергия всех этих состояний практически одинакова. После этого нужно будет перейти к следующей полоске, получить в результате суммирования произведение $e^{-(\epsilon_x + \Delta \epsilon)/T} \Delta \tilde{g}$, сложить его с предыдущим и т. д. В итоге сумма по состояниям (7.4) превратится в сумму по различным значениям энергии:

$$Z_x^{\text{осц}} = \sum_k e^{-\epsilon_{xk}/T} \pi \sqrt{ab} \Delta \epsilon / h, \quad (7.7)$$

где $\epsilon_{xk} = k \Delta \epsilon$.

Максимальное значение ϵ_x должно быть при этом не слишком велико по сравнению с полной энергией системы. Но эта последняя может быть сколь угодно большой, а величина экспоненты быстро стремится к нулю при увеличении ϵ_x . Поэтому мы не сделаем большой ошибки, если распространим суммирование до значения $\epsilon_x = \infty$. Используя известное выражение



для суммы бесконечной геометрической прогрессии: $1 + q + q^2 + \dots = 1/(1-q)$ при $q < 1$, из (7.7) получим

$$Z_x^{\text{осц}} = \frac{\pi\sqrt{ab}\Delta\varepsilon}{h} \frac{1}{1 - e^{-\Delta\varepsilon/T}}. \quad (7.8)$$

Величину интервала $\Delta\varepsilon$ нужно выбирать по возможности меньшей, чтобы энергии состояний, которые к нему относятся, были как можно ближе друг к другу. Если выбрать, в частности, $\Delta\varepsilon \ll T^*$, то можно положить $\exp(-\Delta\varepsilon/T) \approx 1 - \Delta\varepsilon/T$. Тогда из (7.8) получим

$$Z_x = \pi\sqrt{ab}T/h. \quad (7.9)$$

Или, вспоминая, что $a = 2/m\omega_x^2$, а $b = 2m$,

$$Z_x = \frac{2\pi T}{h\omega_x}. \quad (7.10)$$

Такой же вид будут, очевидно, иметь и статсуммы Z_y и Z_z , связанные с колебаниями атома в двух других направлениях. Только величину ω_x нужно будет заменить соответственно на ω_y и ω_z . А статсумма трехмерного осциллятора, Z , будет равна произведению этих трех одномерных статсумм, поскольку суммирование по его состояниям можно представить как не зависящие друг от друга суммирования по состояниям движения вдоль осей x , y и z :

$$\sum_{(c)} e^{-\varepsilon/T} = \sum_{(cx)} e^{-\varepsilon_x/T} \sum_{(cy)} e^{-\varepsilon_y/T} \sum_{(cz)} e^{-\varepsilon_z/T}.$$

Поэтому, вводя обозначение $\omega = (\omega_x \omega_y \omega_z)^{1/3}$, будем иметь

$$Z^{\text{осц}} = (2\pi T/h\omega)^3. \quad (7.11)$$

3. Рассмотрим теперь классический идеальный газ, молекулы которого можно считать независимыми подсистемами. Как и в предыдущем примере, случайное движение молекул в пространстве можно представить как наложение трех случайных движений, каждое из которых происходит вдоль одного из возможных направлений и которые можно рассматривать поодиночке в силу их независимости. Будем вычислять поэтому статсумму *одномерной частицы*, совершающей случайное движение вдоль оси x из-за взаимодействия с частицами термостата.

*) Это можно сделать, оказывается, только если температура не очень низка. В гл. 8 мы еще вернемся к анализу наших предположений.

Энергия такой частицы $\varepsilon_x = p_x^2/2m$. Ее состояния с близкими энергиями будут занимать на фазовой плоскости прямоугольную полосу шириной Δp , показанную на рис. 7.2. Воспользовавшись опять представлением о площади h одного состояния, найдем, что их число в пределах полосы равно $\Delta p L_x/h$, где L_x — длина сосуда в направлении оси x . Действуя по аналогии с предыдущим случаем, сумму по состояниям (7.4) можно теперь представить в виде суммы по различным значениям импульса, следующим друг за другом с интервалом Δp :

$$Z_x = \frac{L_x}{h} \sum_k e^{-p_{xk}^2/2mT} \Delta p, \quad (7.12)$$

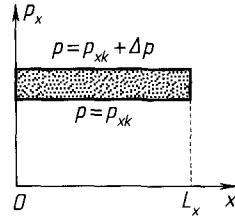


Рис. 7.2

где $p_{xk} = k\Delta p$.

При этом величину интервала Δp нужно выбирать по возможности малой, чтобы обеспечить достаточное постоянство энергии в пределах полосы состояний, показанной на рис. 7.2, а суммирование проводить до таких значений импульса, при которых энергия частицы не очень велика по сравнению с полной энергией газа. Однако по тем же соображениям, что и в предыдущем случае, мы не сделаем большой ошибки, распространив суммирование до значений $p_x = \pm\infty$.

Покажем теперь, что в предыдущем пункте мы уже фактически вычислили входящую в (7.12) сумму при указанных условиях суммирования ($\Delta p \rightarrow 0$, $-\infty \leq k \leq +\infty$). В самом деле, при вычислении статсуммы осциллятора мы могли бы сначала суммировать не по состояниям с одинаковой энергией, лежащим внутри заштрихованной на рис. 7.1 полосы, а по состояниям, лежащим внутри небольшого прямоугольника со сторонами Δx и Δp . Число состояний в пределах такого прямоугольника $\Delta \tilde{g} = \Delta x \Delta p/h$. Поэтому результатом такого суммирования будет произведение $e^{-\varepsilon_x/T} \frac{\Delta x \Delta p}{h}$. После этого нам нужно было бы двигаться по координате с шагом Δx и по импульсу — с шагом Δp . В результате с учетом равенства (7.5) статсумма осциллятора получила бы вид

$$Z_x^{(0)} = \frac{1}{h} \sum_k e^{-p_{xk}^2/aT} \Delta p \sum_l e^{-x_l^2/bT} \Delta x,$$

где $p_{xk} = k\Delta p$, $x_l = l\Delta x$.



Входящие сюда суммы — по k и по l — имеют в точности ту же структуру, что и сумма (7.12). Результат же суммирования $Z_x^{(0)}$ мы уже нашли. Он должен выражаться формулой (7.9) независимо от того, каким способом мы проводим суммирование. Поэтому в него должно входить произведение этих двух сумм.

Если представить его в виде

$$Z_x^{(0)} = \frac{\pi\sqrt{ab}T}{h} = \frac{1}{h}\sqrt{\pi aT}\sqrt{\pi bT},$$

то легко понять, что

$$\sum_{k=-\infty}^{+\infty} e^{-p_{xk}^2/2mT} \Delta p = \sqrt{2\pi mT} \quad (7.13)$$

при $\Delta p \rightarrow 0$. Используя этот результат, для статсуммы одномерной частицы газа получаем

$$Z_x = \frac{L_x}{h} \sqrt{2\pi mT}. \quad (7.14)$$

Одномерные статсуммы Z_x и Z_y , связанные с движением частицы в двух других направлениях, будут выражаться аналогичными формулами. А статсумма молекулы газа, Z , по тем же соображениям, что в предыдущем случае, будет равна произведению этих одномерных статсумм. Таким образом,

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi mT)^{3/2}, \quad (7.15)$$

где $V = L_x L_y L_z$ — объем газа.

§ 3. Статсумма и внутренняя энергия

1. Знание статсуммы позволяет ответить на любой вопрос, касающийся равновесных свойств термодинамической системы. Покажем, например, как можно вычислить среднюю энергию подсистемы в условиях термодинамического равновесия. Для макроскопически большой подсистемы это будет равновесная величина ее внутренней энергии, определяемая заданной температурой.

Если вероятность того, что подсистема находится в одном из микросостояний с энергией ε , есть $w(\varepsilon)$, то по определению среднего (1.3) среднее значение ее энергии

$$u = \sum_{(c)} \varepsilon w(\varepsilon).$$

Подставив сюда для $w(\varepsilon)$ каноническое распределение (7.3), получим

$$u = \frac{1}{Z} \sum_{(c)} \varepsilon e^{-\varepsilon/T}.$$

Сумму, фигурирующую в этой формуле, можно выразить через статсумму. Если ввести обозначение $\beta = 1/T$, можно увидеть, что эта сумма только знаком отличается от производной по β суммы, стоящей в формуле (7.4). Поэтому выражение для средней энергии можно представить в виде

$$u = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (7.16)$$

Круглые значки дифференциалов означают, как всегда, что остальные переменные, от которых может зависеть Z , нужно при дифференцировании считать постоянными.

2. Если подставить в формулу (7.16) выражения для статсумм, найденные в предыдущем параграфе, можно получить уже известные нам из гл. 4 соотношения между температурой и средней энергией отдельной подсистемы простейших макроскопических объектов. Взяв, например, в качестве Z выражение (7.15), для средней энергии частицы идеального газа получаем

$$u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\text{const} - \frac{3}{2} \ln \beta \right) = \frac{3}{2} T. \quad (7.17)$$

А среднюю энергию осциллятора найдем, взяв в качестве Z выражение (7.11):

$$u_v = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\text{const} - 3 \ln \beta) = 3T. \quad (7.18)$$

Эти результаты совпадают с тем, что дают соответственно формулы (4.56) и (4.76).

§ 4. Статсумма и статвес

1. Чтобы связать статсумму Z с равновесным статвесом \tilde{g} , а через него — и с равновесной энтропией подсистемы $s = \ln \tilde{g}$, рассмотрим, как и в § 1 гл. 7, большую замкнутую систему как состоящую из малой (по сравнению с системой) подсистемы и термостата.

В § 1 гл. 7 мы имели дело с таким состоянием системы, в котором подсистема находится в каком-то определенном



микросостоянии с энергией ε , а термостат — в равновесном макроскопическом состоянии с энергией $E - \varepsilon$. Мы нашли, что статвес такого состояния $\tilde{G}(E; \varepsilon) = \tilde{G}_T(E - \varepsilon)$, где $\tilde{G}_T(E - \varepsilon)$ — статвес равновесного состояния термостата с энергией $E - \varepsilon$.

Это состояние системы будет, конечно, неравновесным, потому что в условиях термодинамического равновесия состояния подсистем не фиксированы. Каждая из них, совершая случайное движение, «перебирает» различные микросостояния.

Отсюда следует, что статвес равновесного состояния всей системы $\tilde{G}(E)$ можно получить, суммируя величину $\tilde{G}(E; \varepsilon)$ по всем таким микросостояниям подсистемы, энергия которых ε не слишком велика по сравнению с полной энергией E :

$$\tilde{G}(E) = \sum_{(c)} \tilde{G}(E; \varepsilon) = \sum_{(c)} \tilde{G}_T(E - \varepsilon).$$

С другой стороны, вследствие мультипликативности статвеса величина $\tilde{G}(E)$ должна быть равна произведению равновесных статвесов термостата и подсистемы, каждый из которых определяется соответствующими средними значениями энергии:

$$\tilde{G}(E) = \tilde{G}_T(E - u) \tilde{g}(u).$$

Воспользовавшись теперь соотношением (7.2): $\tilde{G}_T(E - \varepsilon) = \tilde{G}_T(E) e^{-\varepsilon/T}$ и приравнявая эти два выражения для $\tilde{G}(E)$, получим

$$\tilde{G}_T(E) \sum_{(c)} e^{-\varepsilon/T} = \tilde{G}_T(E) e^{-u/T} \tilde{g}(u).$$

Входящая сюда сумма — это просто статсумма (7.4). Поэтому

$$\tilde{g}(u) = e^{u/T} Z. \quad (7.19)$$

Физический смысл этого результата можно прояснить, записав его в виде

$$\tilde{g}(u) w(u) = 1, \quad (7.20)$$

где $w(u) = (1/Z) \cdot \exp(-u/T)$ есть каноническая вероятность того, что подсистема находится в одном из микросостояний с энергией, равной ее среднему значению u . Это соотношение можно интерпретировать так: предположим, что подсистема может находиться только в тех микросостояниях, которые входят в равновесный статвес, причем в каждом из них — с одинаковой вероятностью $w(u)$. Тогда число таких микросостояний, естественно, будет определяться условием нормировки (7.20).

2. Взяв в качестве Z выражение (7.15): $Z = (V/h^3)(2\pi mT)^{3/2}$ и воспользовавшись соотношением (7.17): $u = (3/2)T$, для равновесного статвеса молекулы идеального газа из (7.19) получим

$$\tilde{g}(u) = \frac{V}{h^3} (2\pi emT)^{3/2} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi emu}{3} \right)^{3/2}. \quad (7.21)$$

Если же в формулу (7.19) подставить Z из формулы (7.11) $Z = (2\pi T/h\omega)^3$ и воспользоваться соотношением (7.18) $u_v = 3T$, то получим следующее выражение для равновесного статвеса трехмерного осциллятора:

$$\tilde{g}(u) = (2\pi eT/h\omega)^3 = (2\pi eu_v/3h\omega)^3.$$

Эти результаты находятся в согласии соответственно с формулами (3.4) и (3.12).

Для того чтобы вычислить те постоянные, которые входят в выражения для статвеса и энтропии идеального газа и газа осцилляторов, нам не хватает теперь только знания величины h . Мы поговорим о ней в следующей главе.

§ 5. Распределение Максвелла

1. Часто оказывается, что в процессе случайного движения компоненты импульса частиц, входящих в состав макроскопической системы, могут меняться независимо друг от друга и независимо от координат или импульсов других частиц. Так ведут себя не только импульсы практически свободных молекул классического газа, являющихся его независимыми подсистемами, но также импульсы в общем-то сильно связанных друг с другом атомов или молекул твердого тела или жидкости*).

Во всех таких случаях число микросостояний системы, в которых, скажем, x -компонента импульса i -й частицы ($i = 1, 2, \dots, N$) лежит в пределах между p_{ix} и $p_{ix} + \Delta p_{ix}$, будет пропорционально произведению интервалов $\Delta p_{1x} \cdot \Delta p_{2x} \cdot \Delta p_{3x} \dots$: раз эти компоненты могут меняться независимо одна от другой, их значения можно комбинировать друг с другом произвольным образом.

*) Противоположный пример представляют импульсы атомов, входящих в состав жесткой двухатомной молекулы. Мы видели в § 5 гл. 3, что не все их компоненты могут меняться независимо друг от друга. Другой причиной взаимной зависимости импульсов различных частиц могут стать корреляции между их состояниями, связанные с их неразличимостью.



С другой стороны, кинетическая энергия системы всегда содержит в качестве слагаемого член $p_{ix}^2/2m$. Это значит, что в канонической вероятности (7.3), описывающей равновесную систему, находящуюся в термостате с температурой T , всегда имеется множитель $e^{-p_{ix}^2/2mT}$. Поэтому вероятность $\Delta w(p_{ix})$ того, что в этих условиях система попадет в группу таких микросостояний, в которых x -компонента импульса i -й частицы лежит в указанных пределах, можно записать в виде

$$\Delta w(p_{ix}) = \text{const} \cdot e^{-p_{ix}^2/2mT} \Delta p_{ix},$$

в котором const включает в себя все множители, не зависящие от p_{ix} .

Коэффициент пропорциональности const можно, как всегда, найти из условия нормировки, суммируя эту вероятность по всем значениям p_{ix} , следующим друг за другом с интервалом Δp_{ix} . Воспользовавшись результатом (7.13) и опуская теперь уже ненужный индекс i , найдем

$$\Delta w(p_x) = \frac{\Delta p_x}{\sqrt{2\pi mT}} e^{-p_x^2/2mT}. \quad (7.22)$$

Эта формула, называемая *распределением Максвелла* для одной из компонент импульса, определяет вероятность того, что частица классического газа, жидкости или твердого тела будет иметь в условиях термодинамического равновесия x -компоненту импульса, лежащую в пределах между p_x и $p_x + \Delta p_x$ *).

Тем же способом, каким мы вычисляли в § 3 гл. 7 среднее значение энергии подсистемы, из формулы (7.22) можно найти уже известное нам из § 2 гл. 4 соотношение между температурой и средней кинетической энергией, связанной с движением частицы в одном из трех возможных направлений:

$$\frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m} = \frac{T}{2}.$$

Отношение $\Delta w(p_x)/\Delta p_x = f(p_x)$ называют *плотностью вероятности*. Воспользовавшись равенством $\langle p_x^2 \rangle = mT$, выражение для $f(p_x)$ можно записать в виде

$$f(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(p_x^2)}} e^{-p_x^2/2(p_x^2)}.$$

*) В следующей главе мы увидим, что для твердых тел этот результат справедлив только при не очень низких температурах.

Распределение такого типа в математике называют *гауссовым*. Его график представлен на рис. 7.3. Мы видим, что вероятность того, что частица будет иметь компоненту импульса, намного превышающую ее среднеквадратичное значение $\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$, очень мала. У подавляющего числа частиц эта компонента будет иметь значения, не превышающие двух-трех величин $\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$.

2. Вероятность $\Delta w(p_x, p_y, p_z)$ того, что *каждая* составляющая импульса частицы будет лежать вблизи значений p_x, p_y, p_z соответственно, определяется произведением трех вероятностей типа (7.22):

$$\Delta w(p_x, p_y, p_z) = \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{(2\pi mT)^{3/2}} e^{-p^2/2mT}; \quad (7.23)$$

здесь $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$. Это соотношение тоже называют распределением Максвелла.

Распределению Максвелла можно придать еще одну форму, если поинтересоваться вероятностью того, что *величина* импульса частицы заключена в интервале Δp вблизи значения p . Чтобы получить эту вероятность, нужно просуммировать вероятности (7.23) по всем таким значениям p_x, p_y, p_z , для которых величина $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ лежит в указанном интервале значений.

Но это выражение для p определяет просто радиус сферы, описанной вокруг начала координат *импульсного пространства* (p_x, p_y, p_z) . Поэтому вероятности (7.23) нужно суммировать по всем импульсам, лежащим в пределах шарового слоя радиуса p и толщиной Δp , показанного на рис. 7.4. При таком суммировании экспонента в выражении (7.23) остается постоянной, а элементарные кубики объемом $\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ сложатся в объем шарового слоя, равный $4\pi p^2 \Delta p$. Таким образом, для искомой вероятности получаем

$$\Delta w(p) = \frac{4\pi p^2 \Delta p}{(2\pi mT)^{3/2}} e^{-p^2/2mT}. \quad (7.24)$$

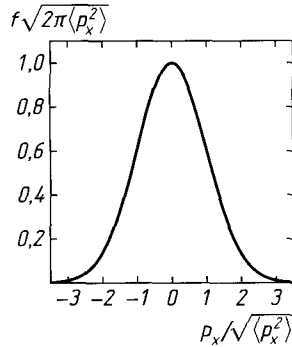


Рис. 7.3

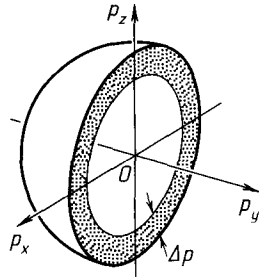


Рис. 7.4



Поведение соответствующей плотности вероятности $f(p) = \Delta w(p)/\Delta p$ изображено на рис. 7.5. Значение наиболее вероятного импульса $p_{\text{вер}} = \sqrt{2mT}$, при котором $f(p)$ достигает максимума, нетрудно найти дифференцированием (7.24). Заметим, что его значение немного не совпадает с известной нам из § 2 гл. 4 и § 3 гл. 7 среднеквадратичной величиной импульса $\sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{3mT}$.

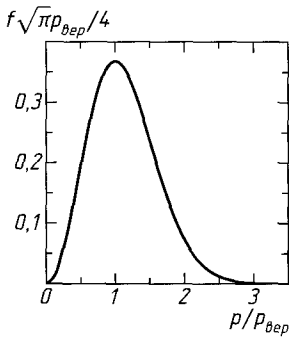


Рис. 7.5

Предположение о независимости случайного поведения отдельных компонент импульса, а также некоторые другие, не столь явные предположения, используемые при выводе максвелловского распределения, можно проверить лишь экспериментально. В частности, распределение частиц газа по импульсам может быть непосредственно измерено в экспериментах с молекулярными пучками. Эти эксперименты дают прекрасное согласие с теорией. Но наша уверенность в справедливости максвелловского распределения поддерживается не только такими прямыми измерениями, но и совокупностью других экспериментальных фактов, так же как только эксперимент выявляет случаи, когда оно несправедливо.

Эти эксперименты дают прекрасное согласие с теорией. Но наша уверенность в справедливости максвелловского распределения поддерживается не только такими прямыми измерениями, но и совокупностью других экспериментальных фактов, так же как только эксперимент выявляет случаи, когда оно несправедливо.

§ 6. Распределение Больцмана

Если газ находится во внешнем поле, то потенциальная энергия его молекул ε_p зависит от их положения. Например, в поле силы тяжести, направленной по оси z , $\varepsilon(x, y, z) = mgz$. В этих случаях распределение молекул газа в пространстве будет неоднородным. В самом деле, энергия молекулы будет иметь вид суммы: $\varepsilon = p^2/2m + \varepsilon(x, y, z)$, и в соответствии с каноническим распределением вероятность обнаружить молекулу (с любой кинетической энергией) в пределах небольшого объема ΔV в окрестности точки (x, y, z)

$$\Delta w(x, y, z) \propto e^{-\varepsilon(x, y, z)/T} \Delta V,$$

поскольку число ее микросостояний пропорционально величине ΔV .

Умножив обе части этого выражения на полное число молекул N , найдем среднее число молекул, находящихся вблизи данной точки:

$$\Delta N = N \Delta w(x, y, z) \propto N e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/T} \Delta V.$$

Учитывая теперь, что $\Delta N/\Delta V = n$ есть плотность числа частиц в точке (x, y, z) , и обозначая через n_0 плотность числа частиц в такой точке, где мы принимаем $\varepsilon_p = 0$, запишем это соотношение в виде

$$n(x, y, z) = n_0 e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/T}. \quad (7.25)$$

Этот результат называют *формулой Больцмана*.

Для газа, находящегося в поле тяжести, формула (7.25) переходит в *барометрическую формулу*:

$$n(z) = n(0) e^{-mgz/T}.$$

Задачи к главе 7

1. Из-за сил взаимодействия между молекулами газа и стенками сосуда потенциальная энергия молекул, находящихся вблизи стенок, не равна нулю, но быстро убывает в глубь сосуда. Используя формулу Больцмана для вычисления средней плотности частиц в данной точке сосуда, рассчитать давление идеального газа как среднюю силу взаимодействия его молекул со стенками.

Решение. Рассмотрим стенку единичной площади, перпендикулярную к оси x , и будем учитывать только нормальную компоненту f силы, действующей между молекулой и стенкой. Суммарная x -компонента силы, действующая на молекулы, находящиеся в слое dx на расстоянии x от стенки (рис. 7.6), есть

$$dF_x = f(x) n(x) dx,$$

где $n(x)$ — плотность числа частиц в точке x . Сила, действующая на стенку, будет иметь, очевидно, противоположный знак:

$$dP = -f(x) n(x) dx.$$

Учитывая, что $f(x) dx = -d\varepsilon_p(x)$, где $\varepsilon_p(x)$ — потенциальная энергия частицы в поле сил стенки, и что $n(x) = n_0 e^{-\varepsilon_p/T}$, где n_0 — плотность числа частиц вдали от стенки,

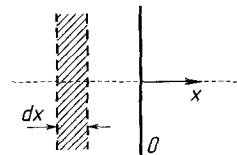


Рис. 7.6



получим

$$dP = n_0 e^{-\varepsilon_p/T} d\varepsilon_p.$$

Полное давление теперь найдется интегрированием по всем x от $-\infty$ до 0 , т. е. по всем ε_p от 0 (при $x = -\infty$) до ∞ (при $x = 0$):

$$P = n_0 \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon_p/T} d\varepsilon_p = n_0 T.$$

2. Пользуясь распределением Максвелла, вычислить среднюю плотность потока частиц газа в данном направлении, т. е. среднее число частиц, пролетающих в единицу времени через площадку единичной площади. Оценить его величину для азота при нормальных условиях.

Решение. Из решения задачи 2 гл. 2 мы знаем, что полная плотность потока $j_x = n|\bar{v}_x|/2$, где n — плотность числа частиц, $|\bar{v}_x|$ — среднее значение модуля x -компоненты их скорости. В соответствии с распределением (7.22)

$$\begin{aligned} |\bar{v}_x| &= \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|p_x|}{m} e^{-p_x^2/2mT} dp_x = \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi mT}} \int_0^{+\infty} p_x e^{-p_x^2/2mT} dp_x = \frac{2T}{\sqrt{2\pi mT}} \int_0^{+\infty} e^{-t} dt; \end{aligned}$$

здесь через t обозначена величина $\frac{p_x^2}{2mT}$. Отсюда $|\bar{v}_x| = \frac{2T}{\sqrt{2\pi mT}}$

и $j_x = \frac{nT}{\sqrt{2\pi mT}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mT}}$, где p — давление газа. Подставив числа, для азота получим $j_x = 4 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

3. Пользуясь каноническим распределением и используя тот же прием, что в § 3 гл. 7, показать, что средняя потенциальная энергия одномерного осциллятора равна $T/2$.

4. Вычислить статсумму молекулы газа, находящегося в поле тяжести. Получить из общей формулы приближенное выражение для случая $mgH \ll T$, где m — масса молекулы, H — высота сосуда.

Решение. Если ось z направлена вертикально вверх, то энергия частицы $\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + mgz$. Статсумма (7.4) будет иметь вид

$$Z = Z_x Z_y \sum_{(cz)} e^{-p_z^2/2mT} e^{-mgz/2mT},$$

где Z_x, Z_y — величины типа (7.14). Для вычисления оставшейся суммы рассмотрим группу состояний, импульсы которых лежат в пределах между p_z и $p_z + \Delta p_z$, а координаты — в пределах между z и $z + \Delta z$. Их число $\tilde{g} = \Delta p_z \Delta z / h$. Используя это число, переходим от суммирования по состояниям к суммированию по всем значениям координаты и импульса:

$$Z_z = \frac{1}{h} \sum e^{-p_z^2/2mT} \Delta p_z \sum e^{-mgz/T} \Delta z.$$

Используя (7.13), видим, что суммирование по p_z дает $\sqrt{2\pi mT}$. Заменяя вторую сумму интегралом, получим

$$Z_z = (\sqrt{2\pi mT}/h) \int_0^H e^{-mgz/T} dz = \frac{\sqrt{2\pi mT}}{h} \frac{T}{mg} (1 - e^{-mgH/T}).$$

Отсюда

$$Z = \frac{V(2\pi mT)^{3/2}}{h^3} \frac{T}{mgH} (1 - e^{-mgH/T}) = Z_0 \frac{1 - e^{-x}}{x},$$

где Z_0 — статсумма частицы вне поля тяжести, $x = mgH/T$. При $x \ll 1$

$$Z = Z_0 \left(1 - \frac{mgH}{2T}\right).$$

5. Воспользовавшись результатом предыдущей задачи, определить среднюю энергию молекулы газа, находящегося в поле тяжести в сосуде высотой H .

Решение. Пользуясь формулой (7.16), получаем

$$u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = u_0 + T \left(1 - \frac{x}{e^x - 1}\right),$$

где $u_0 = 3T/2$, $x = mgH/T$. При $x \ll 1$ $u = 3T/2 + mgH/2$.

6. Пробирка с газом длиной H висит на нити в поле тяжести. Воспользовавшись результатами задач 4 и 5, определить, как изменится энтропия газа после пережигания нити.

Решение. В соответствии с формулой (7.19) энтропия на одну частицу

$$s = \ln \tilde{g}(u) = u/T + \ln Z.$$

Отсюда

$$\Delta s = \frac{u_0 - u}{T} + \ln \frac{Z_0}{Z} = \frac{x}{e^x - 1} - 1 + \ln \frac{x}{1 - e^{-x}},$$

где $x = mgH/T$. Изменение энтропии не исчезает лишь во втором



порядке по x . Воспользовавшись приближенными формулами $e^x \simeq 1+x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{6}$, $(1+x)^{-1} \simeq 1-x+x^2$, $\ln(1+x) \simeq x-\frac{x^2}{2}$,

получим $\Delta s = (mgH/T)^2/24$.

7. В равновесной системе «твердое тело + пар» каждый атом может находиться либо в газовой фазе, либо в одном из N узлов решетки. В первом случае энергия атомов равна $p^2/2m$, а во втором — $\varepsilon_v - u_b$, где ε_v — энергия колебаний, u_b — энергия связи (см. § 4 гл. 3). Вычислить статсумму атома в этих условиях, считая $u_b \gg T$.

Решение. При суммировании в формуле (7.4) по всем состояниям атома состояния паровой фазы дадут вклад в статсумму Z_g , определяемый формулой (7.15). Вклад же состояний твердой фазы Z_r мы получим, умножив статсумму осциллятора (7.11) на число узлов N , в которых может находиться атом, и на экспоненту $\exp(u_b/T)$, которая возникает, если отсчитывать энергию атома в паре и в твердом теле от одного уровня. Таким образом получим:

$$Z = Z_g + Z_r = v(2\pi mTh^2)^{3/2} + N(2\pi T/h\omega)^3 e^{u_b/T}.$$

При $u_b \gg T$ основной вклад будет давать второй член.

8. Пользуясь результатом решения предыдущей задачи, определить температурную зависимость плотности числа частиц и давления равновесного пара над твердым телом.

Решение. В соответствии с каноническим распределением (7.3) вероятность того, что атом будет находиться в паровой фазе,

$$w = \frac{1}{Z} \sum_{(\text{сп})} e^{-p^2/2mT},$$

где суммирование нужно вести по всем состояниям паровой фазы. Результатом суммирования будет величина Z_g , определенная в решении предыдущей задачи. Воспользовавшись приближением $Z \simeq Z_r$, о котором шла речь там же, получим

$$w = \frac{Z_g}{Z_r} = \frac{V}{N} \left(\frac{m\omega^2}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-u_b/T}.$$

Поскольку число частиц пара $N_r \ll N$, то можно записать $N_r = Nw$. Тогда для плотности частиц пара $n \simeq N_r/V$ получаем

$$n = \left(\frac{m\omega^2}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-u_b/T}.$$



Δ давление

$$P = nT = \text{const} \cdot T^{-1/2} e^{-u_b/T}.$$

В § 4 гл. 6 этот результат был получен другим путем.

9. Частица спиновой системы, о которой шла речь в дополнении к гл. 4, может находиться в двух состояниях, энергии которых различаются на величину Δ . Вычислить ее статсумму, среднюю энергию и энтропию.

Решение. Так как состояний только два, в статсумме будет только два члена, и если энергию нижнего состояния принять за нуль, получим

$$Z = 1 + e^{-\Delta/T}.$$

Далее, в соответствии с формулой (7.16)

$$u = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\Delta e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}} = \frac{\Delta}{e^{\Delta/T} + 1}.$$

Это совпадает с формулой (4.24).

Используя формулу (7.19), получаем энтропию на одну частицу:

$$s = \ln \tilde{g} = \frac{u}{T} + \ln Z = \frac{\Delta/T}{e^{\Delta/T} + 1} + \ln(1 + e^{-\Delta/T}).$$

Если выразить в этом выражении T через u , оно совпадает с (4.23).

Глава 8. КВАНТОВАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

§ 1. Определение и простейшие свойства теплоемкостей

1. Будем следить за температурой системы в процессе, который характеризуется постоянством какого-то макроскопического параметра x (x может быть объемом, давлением, энтропией и т. д.). Теплоемкостью C_x системы в этом процессе называют дифференциальную характеристику, связывающую повышение dT ее температуры с количеством dQ подведенного к ней тепла:

$$dT = dQ/C_x. \quad (8.1)$$



Индексом x мы отмечаем, что теплоемкость, подобно другим дифференциальным характеристикам, определяется не только свойствами системы, но зависит также от конкретного вида процесса, по которому подводится тепло, потому что в разных процессах одинаковое повышение температуры может требовать подвода разного количества тепла. Остальная энергия будет при этом добираться за счет совершаемой над системой работы. Мы видели это в § 4 гл. 5, когда говорили об изображении различных процессов на плоскости TS .

Выражая входящую в формулу (8.1) величину dQ через изменение энтропии по формуле (5.6): $dQ = TdS$, получим

$$C_x = T(\partial S / \partial T)_x. \quad (8.2)$$

2. Из этого выражения видно, что теплоемкость, так же как и энтропия, пропорциональна числу частиц в системе. Можно поэтому ввести ее величину, приходящуюся на одну частицу: $c_x = C_x / N$.

Видно также, что теплоемкость является безразмерной величиной. Но, если забыть, как это делается в системе СИ, что кельвин — это просто одна из единиц энергии, то теплоемкость, как и энтропия, получает «размерность» Дж/К, которая и принимается в качестве официальной в этой системе.

Пропорциональность теплоемкости числу частиц отражается в существовании единиц *удельной теплоемкости* и *молярной теплоемкости* с размерностями, соответственно, Дж/(К·кг) и Дж/(К·моль). Первая есть теплоемкость частиц, содержащихся в 1 кг вещества, а вторая — в одном его моле.

В теплотехнических расчетах использовать удельные теплоемкости удобно, потому что при работе с ними не нужно знать ни точный состав вещества, ни строение входящих в него молекул. А то и другое требуется, если мы хотим вычислить число частиц, составляющих систему.

Для физики же удельные теплоемкости крайне неудобны ввиду своей непреставительности. В то время как теплоемкость, отнесенная к одной частице, как мы увидим, одинакова, скажем, у всех одноатомных газов, их удельные теплоемкости сильно различаются по той несущественной в данном случае причине, что в 1 кг разных газов содержится различное число частиц. Поэтому в физических работах, не только теоретических, но и экспериментальных, теплоемкость чаще всего не выражают ни в Дж/К, ни в Дж/(К·кг), хотя при измерениях тепло действительно измеряют в джоулях, температуру — в кельвинах, а массу — в граммах.

Для физики более удобными являются молярные теплоемкости. Если безразмерная теплоемкость на одну частицу есть c_x , то молярная теплоемкость, выраженная в Дж/(К·моль), есть

$$C_x = c_x N_A k_B, \quad (8.3)$$

где N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана. Комбинация $N_A k_B$ имеет, в свою очередь, специальное название — *газовая постоянная* и обозначается R . Численно $R \simeq 8,31$ Дж/К·моль. В физических работах теплоемкость чаще всего представляют либо как теплоемкость на одну частицу, выраженную в единицах k_B , либо как молярную, выраженную в единицах R . Как видно из (8.3), в обоих случаях получается безразмерная теплоемкость c_x^* .

3. Удобной и часто используемой характеристикой системы является ее теплоемкость при постоянном объеме,

$$c_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V. \quad (8.4)$$

Поскольку при постоянном объеме работа не совершается, теплоемкость c_V определяется просто тем, как растет при возрастании температуры внутренняя энергия системы u . В самом деле, при $v = \text{const}$ из термодинамического тождества (5.7а) получаем: $T ds = du$, поэтому

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V. \quad (8.5)$$

В § 1 гл. 4 мы отмечали, что в силу принятого определения температуры, внутренняя энергия тел всегда растет с повышением температуры. Поэтому c_V всегда положительна. При этом ее численные значения оказываются порядка единицы. В самом деле, если воспользоваться формулами (7.17) и (7.18) для внутренней энергии соответственно одноатомного идеального газа и твердого тела, получим $c_V = 3/2$ в первом случае и $c_V = 3$ во втором. Более подробно о величине теплоемкости и ее зависимости от температуры мы поговорим в следующих параграфах.

*) Все сказанное о единицах измерения теплоемкости в равной мере относится и к единицам измерения энтропии. О способах измерения теплоемкости речь будет идти в следующем параграфе. Прямых же способов измерения энтропии не существует. Но можно вычислить разницу между энтропиями двух состояний, если тщательно измерить температурную зависимость теплоемкости

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c(T)}{T} dT.$$

4. Другой часто используемой характеристикой системы является ее теплоемкость при постоянном давлении:

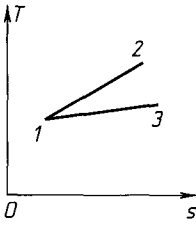


Рис. 8.1

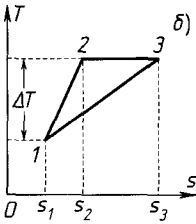
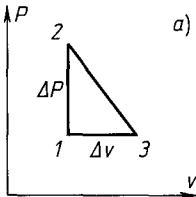


Рис. 8.2

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p. \quad (8.6)$$

Формула (8.2) показывает, что обратная величина на плоскости TS угловой коэффициент кривой, изображающей соответствующий процесс: $(\partial T/\partial S)_x = T/C_x$. В частности, величина C_V определяет угловой коэффициент изоchoры 12 (рис. 8.1), а C_p — изобары 13 . В § 3 гл. 5 мы видели, что этот второй всегда меньше первого. Поэтому нужно заключить, что всегда $C_p > C_V$. Из рис. 8.1 видно также, что адиабатическая теплоемкость всегда равна нулю, а изотермическая — бесконечности.

Рассматривая на плоскостях Pv ($v = V/N$) и Ts ($s = S/N$) треугольники, составленные из небольших одинаковых участков изоchoры 12 , изобары 13 и изотермы 23 (рис. 8.2), легко выразить разность $c_p - c_V$ через другие дифференциальные характеристики, введенные в § 5 гл. 4.

Площади этих треугольников, как объяснялось в § 4 гл. 5, должны быть одинаковыми. На плоскости Pv эта площадь равна $(\Delta P)_v \times (\Delta v)_p / 2$. При этом, вспоминая определения термического коэффициента давления ζ и коэффициента объемного расширения α , можно записать: $(\Delta P)_v = (\partial P/\partial T)_v \Delta T = \zeta \Delta T$, а $(\Delta v)_p = (\partial v/\partial T)_p \Delta T = \alpha v \Delta T$.

На плоскости же Ts площадь треугольника 123 равна $(s_3 - s_2) \times \Delta T / 2$. Если представить разницу $s_3 - s_2$ в виде $(s_3 - s_1) - (s_2 - s_1)$ и учесть, что в соответствии с формулами (8.4) и (8.6) $(s_3 - s_1)/\Delta T = c_p/T$, а $(s_2 - s_1)/\Delta T = c_V/T$, из равенства площадей получим

$$c_p - c_V = \zeta \alpha v T. \quad (8.7)$$

Для идеального газа $\zeta = 1/v$, $\alpha = 1/T$, поэтому $c_p - c_V = 1$. Для твердых тел $\zeta \alpha v T \ll 1$, поэтому $c_p \approx c_V$. Например, для меди при нормальных температурах $\zeta \approx 10^2$ бар/К $\approx 10^7$ Па/К, $\alpha \approx 10^{-5}$ К $^{-1}$, $v \approx 10^{-22}$ см 3 , и это дает $c_p - c_V \approx 0,1$.

§ 2. Измерение теплоемкости

1. Теплоемкость является одной из немногих термодинамических величин, которую можно довольно точно измерить. Поэтому сравнение измеренного и вычисленного ее поведения служит важным и часто применяемым способом получать сведения о внутреннем устройстве макроскопических объектов и проверять, насколько хорошо наши представления о них согласуются с действительностью.

Для измерения теплоемкости конденсированных тел — твердых или жидких — используются, как правило, прямые методы, основанные на определении (8.1). Самым точным из них является самый естественный — *адиабатический метод*, который заключается в том, что телу сообщают определенное количество тепла и измеряют возникающее вследствие этого повышение температуры. Адиабатическим этот метод называют потому, что до и после подвода тепла тело должно быть хорошо теплоизолировано, с тем чтобы его температура оставалась по возможности неизменной.

Это условие сравнительно несложно выполнить, если измерения ведутся при температурах, близких к температуре окружающей среды, будь то комнатная температура или температура какой-нибудь *ванны*, в которую помещен *калориметр*. Но если их нужно проводить при температурах, заметно отличающихся от температуры ванны, возникают проблемы, которые на первый взгляд кажутся неразрешимыми.

В самом деле, даже если держать образец, как это обычно и делается, внутри герметичного сосуда, откачанного до высокого вакуума, все равно остается теплообмен с ванной посредством излучения. Но это еще не все. Для того чтобы сообщить телу тепло, почти всегда используются электрические нагреватели, а измерение его температуры ведется, как правило, с помощью термометров сопротивления. И то и другое требует подвода к образцу электрических проводов, по которым неизбежно возникают тепловые потоки, тем большие, чем больше разница температур между образцом и окружающей средой. Устранить эти потоки невозможно, а придумать что-нибудь лучше и точнее, чем электрический нагреватель или термометр сопротивления, никому еще не удалось.

Выход из этого почти безнадежного положения был найден Нернстом и состоит в использовании *адиабатизирующего*



экрана. Принцип его действия можно уяснить из рис. 8.3, на котором схематически изображена внутренняя часть адиабатического калориметра.

Адиабатизирующий экран 1, сделанный из хорошо теплопроводящего металла, полностью окружает образец 3, и его температура поддерживается по возможности близкой к температуре образца с помощью автоматического регулятора 6. Регулятор управляется дифференциальной термопарой 2, величина и знак эдс которой определяются разницей температур между экраном и образцом. В свою очередь, он управляет нагревателем экрана 4, выдавая в него ровно столько мощности, сколько необходимо, чтобы сделать эдс термопары близкой к нулю. Разумеется, нагреватель может только нагревать экран. Охлаждение же его происходит как раз за счет того остаточного теплообмена с ванной, который невозможно устранить*).

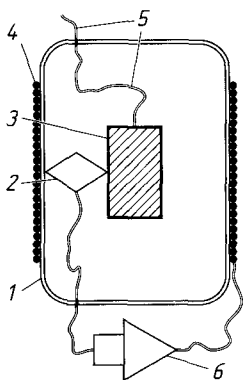


Рис. 8.3

Теперь тепловые потоки не попадают на образец, потому что разница температур между экраном и образцом близка к нулю, а все электрические провода 5,

которые подходят к образцу, в том числе и провода термопары, которые только для наглядности нарисованы отдельно, плотно навиваются на экран и, подходя к образцу, имеют уже температуру не ванны, а экрана, почти равную температуре образца.

2. Для твердых тел таким образом измеряется теплоемкость c_p , а для жидкостей — теплоемкость c_v , потому что жидкость приходится держать в герметичном контейнере. Для газов же при обычных давлениях этот метод практически неприменим. Их плотность слишком мала, и измеряться будет не теплоемкость газа, а в основном теплоемкость контейнера**). Поэтому для измерения теплоемкости c_p газов используются, как правило, *проточные калориметры*, один из вариантов которых изображен на рис. 8.4.

*) Для этого температура экрана (и образца) должна быть, конечно, выше, чем температура ванны.

**) Чтобы получить теплоемкость образца, теплоемкость пустого контейнера измеряется отдельно и потом вычитается из измеренной суммарной теплоемкости «контейнер+образец».

Постоянный поток газа продувается через трубку 1, внутри которой находится нагреватель 2. Внешние рубашки 3 и 4, по которым проходит газ, устроены для того, чтобы обеспечить возможно более полный съем тепла с нагревателя. Разность между температурами газа на входе и на выходе калориметра измеряется дифференциальной термопарой 5. Зная мощность нагревателя, т. е. тепло, которое он сообщает газу в единицу времени, количество газа, протекающего через прибор за то же время, и повышение его температуры, можно вычислить теплоемкость газа.

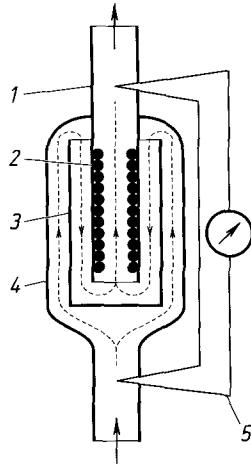


Рис. 8.4

По одной из измеренных теплоемкостей c_p или c_v всегда можно вычислить другую, измерив, например, сжимаемость и коэффициент теплового расширения и воспользовавшись соотношением (8.7).

Для газов часто предпочитают измерять скорость звука, которая определяется плотностью газа и отношением $\gamma = c_p/c_v$.

§ 3. Теплоемкость твердого тела и крах классической физики

1. Согласно формуле (7.18), средняя энергия осциллятора $u_v = 3T$, откуда для теплоемкости c_v в расчете на один атом твердого тела получаем

$$c_v = 3. \quad (8.8)$$

Этот результат, о котором мы уже упоминали в § 1 гл. 8, называют *законом Дюлонга и Пти*. Он был экспериментально установлен этими авторами в 1819 году, задолго до всяких теорий, по измерениям вблизи комнатной температуры, проведенным на многих *простых соединениях*, т. е. таких, кристаллическая решетка которых состоит из отдельных атомов, а не из сложных молекул. Именно с таким простейшим по строению типом твердого тела мы имели дело в гл. 3 и во всем последующем изложении.

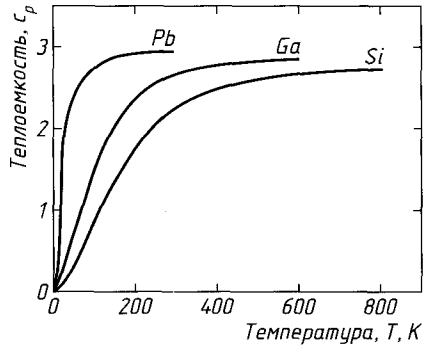
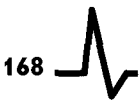


Рис. 8.5

Пока закон Дюлонга и Пти рассматривался как эмпирическое правило, наличие некоторых исключений из него*) не вызывало особого удивления. Положение, однако, стало меняться после того, как, с одной стороны, Больцман в 1879 году дал этому закону, казалось бы, весьма убедительное теоретическое объяснение, которое мы воспроизвели формулой (8.8), а с другой — после того, как измерения при все более и более низких температурах стали обнаруживать все большее и большее число отклонений.

Характер этих отклонений демонстрирует рис. 8.5, на котором представлены экспериментальные данные для нескольких простых веществ. Правда, на этом рисунке показана теплоемкость c_p , но мы отмечали, что для твердых тел разница между c_p и c_v невелика.

Мы видим, что в области относительно высоких температур теоретический результат (8.8) не очень далек от истины. Но при понижении температуры расхождение между теорией и экспериментом становится катастрофическим. Оказывается, причина этого расхождения является очень фундаментальной: она связана с несостоятельностью классической картины мира.

2. Чтобы понять, в чем тут дело, давайте вернемся назад и вспомним, что в § 2 гл. 7 при вычислении статсуммы одномерного осциллятора мы использовали для числа его состояний, заключенных в интервале энергий $\Delta\varepsilon$, выражение (7.6), которое, если подставить в него значения a и b , будет выглядеть так:

$$\Delta\tilde{g} = 2\pi\Delta\varepsilon/h\omega. \quad (8.9)$$

При этом мы говорили, что с точки зрения классических пред-

*) Алмаз и бор, например, имеют при комнатной температуре существенно меньшую теплоемкость.



ставлений площадь одного состояния h , которая входит в это выражение, не имеет никакого физического смысла и может быть введена разве что для удобства.

Но что будет, если она *имеет* физический смысл? Что будет, если каждое состояние изображается на фазовой плоскости не абстрактной математической точкой, а в самом деле занимает какую-то конечную площадь?

Тогда при $\Delta\varepsilon < h\omega/2\pi$ станет как-то неудобно говорить о *числе состояний*, потому что их будет меньше единицы. И если такое произойдет, справедливость наших дальнейших рассуждений станет весьма сомнительной.

Но при переходе от формулы (7.8) к формуле (7.9) мы взяли $\Delta\varepsilon \ll T$. Поэтому ясно, что при

$$T \lesssim T^* = h\omega/2\pi \quad (8.10)$$

наши результаты перестанут быть логически согласованными.

Если отождествить эту температуру T^* с той температурой, при которой начинаются заметные отклонения от закона Дюлонга и Пти, можно оценить требуемую величину h . В простых соединениях, как мы видим из рис. 8.5, нужно взять $T^* \approx 10^2$ К. А характерная частота колебаний атомов ω , оцененная в задаче 3 гл. 3, имеет порядок 10^{13} Гц. Отсюда, воспользовавшись соотношением (8.10), получаем:

$$h \approx 2\pi T^*/\omega \approx 10^{-26} \text{ эрг}\cdot\text{с.}$$

3. Насколько все это правдоподобно? Ведь предположение о конечности h радикально противоречит классическим представлениям о движении. Поэтому, если бы оно годилось только для того, чтобы объяснить отклонения от закона Дюлонга и Пти, и нигде больше не было нужно, в него никто бы не поверил. Мало ли что можно придумать для объяснения данного конкретного результата!

Однако, это предположение приводит еще к одному весьма необычному следствию, имеющему общее значение: если оно справедливо, то легко понять, что энергия осциллятора уже не может быть произвольной.

В самом деле, в соответствии с формулой (8.9) мы должны теперь считать, что каждое следующее состояние осциллятора отделено от предыдущего конечным интервалом энергии $\Delta\varepsilon = h\omega/2\pi$. Ближе друг к другу по энергиям они никак не могут быть, потому что именно такой интервал $\Delta\varepsilon$ соответствует в точ-

ности одному состоянию. Таким образом, энергия осциллятора оказывается, как говорят, *квантованной*, и если принять за нуль самую меньшую из них, остальные должны принимать дискретные значения $\hbar\omega/2\pi$, $2\cdot\hbar\omega/2\pi$, $3\cdot\hbar\omega/2\pi$ и т. д.

Но это как раз тот результат, который ознаменовал рождение квантовой теории! Он был постулирован Планком в декабре 1900 года в мучительных попытках понять законы теплового излучения тел. И после этого был многократно подтвержден экспериментально в самых разных явлениях.

Вот как выглядит один из прямых экспериментов, схема которого показана на рис. 8.6, а. Пучок электронов определенной энергии ϵ_i пропускается через камеру, в которой находится немного газообразной окиси углерода. Каждая молекула СО — это осциллятор, поскольку атомы углерода и кислорода могут колебаться друг относительно друга. Пропе́дшие электроны *анализируются по энергиям*, т. е. выясняется, какая их доля ΔN имеет данную конечную энергию ϵ_f . И строится зависимость ΔN от энергии $\epsilon_f - \epsilon_i$, переданной осциллятору.

Эта зависимость показана на рис. 8.6, б. Видно, что большинство электронов проходит через газ без изменения своей энергии, т. е. не испытав соударений с молекулами

СО. Те же, которые испытывают соударения, теряют энергию порциями, кратными некоторой минимальной порции, $\Delta\epsilon \simeq \simeq 0,26$ эВ. Это значит, что осциллятор не может изменить свою энергию на произвольную величину. Он может иметь энергию, только кратную величине $\Delta\epsilon$.

Мы видим, таким образом, что площадь, которую нужно приписать одному состоянию на фазовой плоскости, есть не что иное, как *постоянная Планка* $\hbar = 6,6 \cdot 10^{-27}$ эрг·с или $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Эта величина находится в хорошем согласии с той оценкой, которую мы сделали выше. И это значит, что главная причина расхождений между классической теорией теплоемкости и экспериментом, по-видимому, выявлена верно.

4. Первоначальные попытки осмыслить предположение Планка о дискретности энергии осциллятора не заходили слиш-

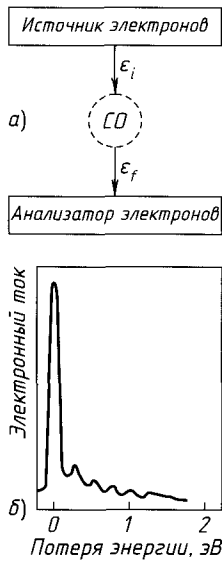


Рис. 8.6



ком далеко. С облегчением было замечено, что ввиду малости \hbar эта дискретность не играет никакой роли для макроскопических осцилляторов, энергия которых невероятно велика по сравнению с $\hbar\omega/2\pi$. Поэтому возникла идея, что классическую механику нужно просто дополнить новым принципом, позволяющим отбирать из всех возможных классических движений только те, энергия которых имеет разрешенную величину.

И на этом пути поначалу были достигнуты большие успехи. Было понято, в частности, что квантование энергии свойственно не только осциллятору, т. е. частице, движущейся под действием возвращающей силы, линейно растущей по мере смещения частицы от какого-то центра. Стало понятно, что оно свойственно любому движению частиц, если только это движение происходит в ограниченной области пространства. Были сформулированы правила, которые позволили во многих случаях с успехом вычислять допустимые значения энергии*). Эти правила были применены для описания состояний электрона в атоме водорода и объяснили многие его свойства.

Но как раз в процессе всей этой работы постепенно выяснилось, что непригодным является сам классический способ описания микросостояний с помощью координат и импульсов. Скажем, положение и импульс микроскопического осциллятора, обладающего определенной энергией, вместо того чтобы быть регулярными функциями времени, оказываются просто случайными. Мы можем охарактеризовать его состояние данным значением энергии, но не можем сказать об осцилляторе ничего более подробного.

С состояниями такого типа мы никогда не сталкиваемся на макроскопическом уровне, потому что для их создания нужно зафиксировать энергию с такой невероятной точностью, которая недостижима для макроскопических объектов, хотя бы из-за теплового движения их атомов. А если тот же осциллятор, обладая огромной энергией, имеет возможность слегка ее менять, тогда все чудесным образом устраивается, и его поведение оказывается таким, каким мы его всегда наблюдаем. Но все это уже предмет для отдельного разговора, в который мы не можем здесь вдаваться.

5. Так или иначе мы теперь знаем, что изображение состояний точками фазовой плоскости является, вообще говоря, не-

*) Они имели в своей основе, в сущности, то же требование: чтобы площадь фазовой плоскости, «разделяющая» два состояния одномерного движения, была бы равна \hbar .



правомерным. Его можно использовать лишь как приближение, имея в виду, что минимальная площадь фазовой плоскости, соответствующая одному «правильному» состоянию, равна h . Для макроскопических объектов, обладающих огромными энергиями, это приближение всегда весьма точно. Но иногда оно дает хорошие результаты и для микроскопических объектов. Именно так обстоит дело с интересующими нас осцилляторами и с почти свободными частицами газа.

Таким образом, в формуле (7.15) нельзя полагать $\Delta\varepsilon$ сколь угодно малым. Чтобы перебрать все возможные состояния осциллятора по одному, нужно взять $\Delta\varepsilon = h\omega/2\pi$. При этом выражение для статсуммы одномерного осциллятора (7.8) получит вид

$$Z_x = (1 - e^{-\hbar\omega/T})^{-1}; \quad (8.11)$$

мы обозначили здесь, как это общепринято, $h/2\pi$ через \hbar . Статсумма же трехмерного осциллятора в соответствии с тем, что говорилось при переходе от формулы (7.10) к формуле (7.14), будет равна

$$Z = (1 - e^{-\hbar\omega/T})^{-3}. \quad (8.12)$$

Мы можем теперь вычислить среднюю энергию осциллятора, используя формулу (7.16): $u = -\partial \ln Z / \partial \beta$, которая остается справедливой, как и все те результаты, при получении которых мы не предполагали (пусть даже и неявно), что фазовую

плоскость можно напичкать состояниями до беспределности. Из нее легко получить

$$u_v = \frac{3\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (8.13)$$

Отсюда, используя выражение (8.5) $c_v = (\partial u / \partial T)_v$, найдем теплоемкость на одну частицу:

$$c_v = \frac{3(\hbar\omega/T)^2 e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}. \quad (8.14)$$

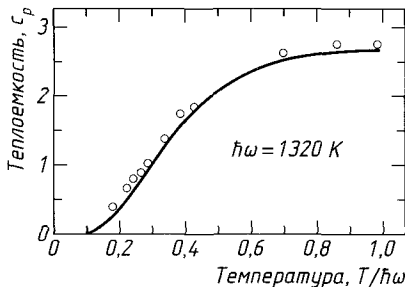


Рис. 8.7

Эта формула, которую получил в 1907 году Эйнштейн, была одним из первых триумфов нарождавшейся квантовой теории. При высоких температурах, когда $T \gg \hbar\omega$, она дает классический результат: $c_v = 3$. Но при понижении температуры $\exp(\hbar\omega/T) \rightarrow \infty$ и $c_v \rightarrow 0$, как это и следует из эксперимента. На рис. 8.7,

взятом из оригинальной работы Эйнштейна, показано, как неплохо эта формула описывает поведение теплоемкости алмаза. Правда, оказывается, что при самых низких температурах согласие с экспериментом лишь качественное. Но это уже связано со слишком большой простотой той модели твердого тела, которую использовал Эйнштейн и которую мы приняли вслед за ним.

Этому свойству теплоемкости «вымерзать» при понижении температуры можно дать простое качественное объяснение. Согласно каноническому распределению вероятность того, что подсистема будет находиться в каком-то состоянии с энергией ε , пропорциональна $\exp(-\varepsilon/T)$ и очень быстро спадает при увеличении ε . Поэтому, если температура мала по сравнению с интервалом энергии $\hbar\omega$, отделяющим одно состояние осциллятора от другого, он будет с вероятностью, близкой к единице, находиться в одном-единственном состоянии с самой низкой энергией.

В такой ситуации небольшое возрастание температуры практически не изменит величину этой вероятности и средняя энергия осциллятора останется почти неизменной. Но это и значит, что его теплоемкость будет близка к нулю.

§ 4. Одноатомные газы

1. В соответствии с формулой (7.17) средняя энергия молекулы одноатомного газа $u = 3T/2$. Поэтому его теплоемкость $c_v = (\partial u / \partial T)_v$ должна быть равна $3/2$ и не должна зависеть от температуры. Это предсказание классической теории, о котором мы уже упоминали в § 1 гл. 8, выполняется очень хорошо. Эксперимент показывает, что теплоемкость c_v одноатомных газов действительно равна $3/2$ при любых температурах, если только давление таково, что газ далек от конденсации.

Однако это согласие между классической теорией и экспериментом теперь уже требует объяснений. Почему то, что не годится для твердого тела, так хорошо работает в случае одноатомных газов? Проведем соответствующие оценки.

Прежде всего посмотрим, при каких температурах начнет сказываться дискретность состояний частицы газа. Нам будет удобнее получить эту оценку чуть иначе, чем мы это делали в предыдущем параграфе, хотя вся идеология, конечно, остается прежней.

Для непротиворечивости наших рассуждений нужно, чтобы число микросостояний частицы, находящейся в термодинамически равновесном газе, т. е. ее равновесный статвес \bar{g} , который



мы оценивали формулой (3.4) и точно определили формулой (7.21), был бы, во всяком случае, не меньше единицы:

$$\tilde{g} = (V/h^3) (2\pi mT)^{3/2} > 1.$$

Взяв $V \simeq 1 \text{ см}^3$ и $m \simeq 10^{-23} \text{ г}$, отсюда легко понять, что температура должна удовлетворять условию

$$T > 10^{-15} \text{ К}, \quad (8.15)$$

которое для любых мыслимых температур выполняется с большим запасом.

Конечно, и для частицы газа фазовая плоскость дискретна. Но интервал импульсов, который отделяет одно состояние от другого, определяется здесь условием $\Delta p \cdot L = h$. И поскольку L макроскопически велико, этот интервал так мал, что спокойно может считаться бесконечно малым.

2. Вспомним теперь, что для системы неразличимых частиц, какой является газ, для справедливости классического приближения требуется еще выполнение условия $\tilde{g} \gg N$, о котором шла речь в § 3 гл. 2 и § 1 гл. 7. Оценим, насколько хорошо оно выполняется.

Оценка (8.15) показывает, что статвес молекулы, заключенной в объеме порядка 1 см^3 , оказывается порядка единицы при температуре $T_0 \simeq 10^{-15} \text{ К}$. Поэтому при обычных температурах $T \simeq 3 \cdot 10^2 \text{ К}$ в соответствии с формулой (7.21) статвес $\tilde{g} \simeq (T/T_0)^{3/2} \simeq 10^{26}$, и это много больше, чем число частиц в 1 см^3 газа, которое имеет порядок $3 \cdot 10^{19}$. Отсюда видно, что классическое приближение вполне законно.

Представленная оценка объясняет, более того, почему приближение Ван-дер-ваальса, которое тоже является классическим, пригодно для качественного описания плотных газов и даже жидкостей, плотность числа частиц в которых может достигать значений порядка $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Но если бы мы захотели использовать классическое приближение для описания, например, электронного газа в металлах, мы пришли бы к противоречию. Масса электрона $m \simeq 10^{-27} \text{ г}$ и в этом случае, используя формулу (7.21), легко оценить, что при обычных температурах в объеме $\simeq 1 \text{ см}^3$ должно было бы содержаться приблизительно 10^{20} электронных состояний. А плотность числа электронов в металле — величина того же порядка, что и плотность числа атомов, т. е. 10^{22} см^{-3} . Поэтому к электронам в металле классическое приближение неприменимо.



§ 5. Теплоемкость вырожденного электронного газа

Газ, число частиц в котором много больше, чем число состояний, доступных для каждой из них, называют *вырожденным*. В конце предыдущего параграфа мы видели, что такие условия характерны для электронного газа в металлах. В этом случае подсчет числа возможных микросостояний системы усложняется, потому что движение частиц перестает быть независимым. Для электронов, которые являются фермионами, это проявляется в том, что каждое возможное состояние частицы может быть занято не более чем одним электроном. Два электрона уже не могут находиться в одном и том же состоянии.

Но при достаточно низких температурах существование такого запрета снова упрощает ситуацию, и мы покажем сейчас, как в этом случае можно качественно описать поведение электронного газа.

Прежде всего при абсолютном нуле температуры внутренняя энергия системы должна быть минимальной, поскольку при повышении температуры она может только возрасти. Поэтому, если бы электронам не запрещалось скапливаться в одном состоянии, все они при нулевой температуре должны были бы находиться в состоянии с минимальной энергией. Бозоны — те так и поступают, но для фермионов это невозможно. Поэтому при $T=0$ электроны вынуждены заполнять по одному все возможные свои состояния, начиная от самого нижнего, с наименьшей энергией, до состояния с какой-то максимальной энергией, которая будет тем больше, чем больше частиц в системе. Эту максимальную энергию называют *энергией Ферми* и обозначают ε_F .

При обычных концентрациях электронов в металлах $\simeq 10^{22}$ см⁻³ энергия Ферми достигает величин порядка нескольких электрон-вольт, т. е. лежит между 10^4 и 10^5 К. Таким образом, многие электроны в металле обладают заметными энергиями упорядоченного движения даже при температуре абсолютного нуля.

Но большинство из них — и в том великая сила правила запрета — не могут реагировать на слабые внешние воздействия. Потому что реагировать — значит изменять свое состояние. Но для большинства электронов соседние состояния как большей, так и меньшей энергии недоступны, потому что они заняты другими электронами.

В частности, при температурах $T \ll \varepsilon_F$, т. е. фактически при всех температурах, при которых могут существовать металлы,



большинство электронов не может принимать участия в хаотическом тепловом движении, потому что при этом они должны были бы менять свою энергию на величину порядка T . Участвовать в тепловом движении будут только те электроны, которые находятся в состояниях с энергиями, заключенными в интервале $\Delta\varepsilon \simeq T$ вблизи энергии Ферми, поскольку состояния с $\varepsilon > \varepsilon_F$ уже не обязательно заняты. При $T=0$ они просто свободны. А при конечных температурах, хотя в них и будут попадать какие-то электроны, заброшенные тепловым движением, но будет оставаться и много свободных состояний.

Число таких «живых» электронов можно грубо оценить следующим образом. Фермиевская энергия ε_F есть функция полного числа электронов, N . Поэтому интервал энергий $\Delta\varepsilon$ вблизи энергии ε_F связан с числом заключенных в нем электронов ΔN соотношением:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon_F}{\partial N} \Delta N \simeq \frac{\varepsilon_F}{N} \Delta N.$$

Мы оценили здесь величину производной $\partial\varepsilon_F/\partial N$ отношением ε_F/N . Учитывая, что $\Delta\varepsilon$ имеет порядок T , отсюда находим

$$\Delta N \simeq N(T/\varepsilon_F).$$

Вследствие того что эти ΔN электронов участвуют в хаотическом тепловом движении, они «размываются» по большему числу состояний, чем остальные электроны, на каждый из которых приходится точно одно состояние. Поэтому они не так сильно мешают друг другу. Их движение становится похожим на движение молекул газа в условиях справедливости классического приближения, когда на каждую молекулу приходится много незанятых состояний.

Для таких частиц средняя энергия теплового движения, как мы знаем, равна $3T/2$. Поэтому внутреннюю энергию вырожденного электронного газа можно приближенно представить в виде

$$U \simeq U_0 + \frac{3T}{2} \Delta N = U_0 + \frac{3NT^2}{2\varepsilon_F}.$$

Здесь U_0 — то значение, которое внутренняя энергия имеет при $T=0$. Отсюда, воспользовавшись формулой (8.5), для теплоемкости вырожденного электронного газа получаем

$$C_{ve} \simeq 3NT/\varepsilon_F.$$

Точный расчет дает в этом выражении $\pi^2/2$ вместо 3. Но дело не в этих численных коэффициентах. Все равно газовое приближение для электронов в металле — лишь приближение, поскольку между электронами действуют довольно заметные силы обычного кулоновского отталкивания. А дело в комбинации T/ε_F , которая показывает, во-первых, что электронный вклад в теплоемкость металла прямо пропорционален температуре, и, во-вторых, что его величина при нормальных температурах много меньше вклада, связанного с колебаниями атомов кристаллической решетки.

В самом деле, при обычных температурах справедлив закон Дюлонга и Пти и величина решеточного вклада $C_{vl} = 3N$. Поэтому $C_{ve}/C_{vl} \approx T/\varepsilon_F \ll 1$. Таким образом, при обычных температурах теплоемкость металлов — целиком решеточного происхождения. Но при понижении температуры C_{vl} исчезает гораздо быстрее, чем C_{ve} , и электронный вклад становится существенным.

§ 6. Двухатомные газы

В § 5 гл. 3 мы установили, что средняя энергия жесткой двухатомной молекулы равна $5u_0$, а нежесткой — $7u_0$, где u_0 , как было выяснено в § 2 гл. 4, равно $T/2$. В первом случае теплоемкость c_v должна быть равна $5/2$, а во втором — $7/2$. В § 5 гл. 3 мы говорили также, что классическая теория не дает никаких аргументов в пользу той или другой модели. Квантовая же теория позволяет сделать кое-какие предсказания.

Прежде всего нужно учесть, что два атома молекулы образуют линейный осциллятор, частота колебаний которого ω определяется их массой и жесткостью связи между ними. Из § 3 гл. 8 мы знаем, что энергия такого осциллятора не может быть произвольной, а принимает ряд дискретных значений, разделенных интервалами $\hbar\omega$. При высоких температурах, когда $T \gg \hbar\omega$, эта дискретность, однако, практически ни в чем не проявляется и средняя энергия осциллятора равна T . Поэтому при таких температурах средняя энергия молекулы будет равна $7T/2$ и ее теплоемкость $c_v = 7/2$.

Но при температурах $T \ll \hbar\omega$ колебания осциллятора «вымерзают» — по той же причине, по которой вымерзают колебания атомов твердого тела. Мы говорили об этом в § 3 гл. 8. Поэтому при таких температурах средняя энергия осциллятора становится близкой к нулю и теплоемкость газа стремится



к значению $c_v = 5/2$, как если бы молекула была совершенно жесткой. При этом уменьшение теплоемкости должно начинаться при тем более высоких температурах, чем выше частота колебаний атомов в молекуле, т. е. чем меньше их масса.

Эти соображения объясняют почти все черты наблюдаемого на опыте поведения теплоемкостей. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 8.8. Из него видно, что при достаточно высоких температурах все теплоемкости действительно приближаются к значению $c_v = 7/2$. При понижении температуры теплоемкости водорода, азота и кислорода выходят на значение, близкое к $5/2$. А теплоемкости более тяжелых хлора и брома, начиная падать при более низких температурах, не успевают принять это значение, потому что эти газы раньше конденсируются.

Единственным необъясненным моментом остается неожиданное падение теплоемкости водорода до значения $c_v = 3/2$ при понижении температуры ниже 200 К. Создается впечатление, что при совсем низких температурах водород начинает вести себя как одноатомный газ, и в причинах этого очередного вымерзания его теплоемкости поучительно разобраться.

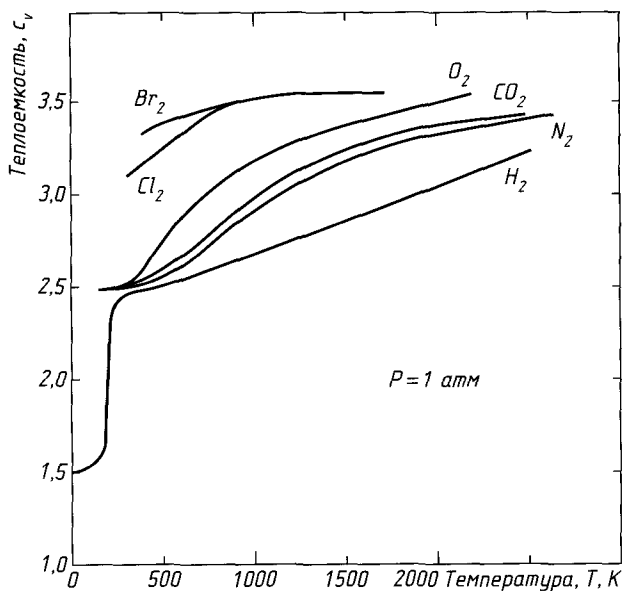


Рис. 8.8

Это вымерзание связано с дискретностью вращательных состояний молекулы, точно так же как вымерзание колебательной части теплоемкости связано с дискретностью состояний осциллятора. Если молекула может вращаться вокруг некоторой оси*), то для описания ее состояний, помимо координат и импульса центра масс, нужно задать еще угол поворота вокруг этой оси φ , отсчитанный от какого-то начала, и, скажем, угловую скорость вращения $\dot{\varphi}$, а лучше — момент импульса $M = I\dot{\varphi}$, где I — момент инерции относительно рассматриваемой оси. Почему лучше, мы сейчас увидим.

Различные состояния, связанные с вращением молекулы, можно изображать точками фазовой плоскости, откладывая по ее осям значения M и φ . Все эти точки должны лежать, конечно, в пределах $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. А состояния с моментами в интервале ΔM будут лежать в пределах полоски, показанной на рис. 8.9. Удобство выбора момента как характеристики состояния состоит в том, что площадь этой полоски имеет ту же размерность эрг·с, что и площадь полосок на фазовой плоскости (x, p) .

Поэтому число состояний в пределах этой полоски

$$\Delta \tilde{g} = 2\pi \Delta M / h$$

будет определяться той же постоянной Планка h . Отсюда, приравнявая $\Delta \tilde{g}$ единице, видим, что интервал ΔM , отделяющий одно вращательное состояние от другого, должен быть равен

$$\Delta M = h / 2\pi = \hbar.$$

И значит, минимальное отличное от нуля значение энергии вращения $\varepsilon_r = M^2 / 2I$ должно быть порядка

$$\varepsilon_{r, \min} = \hbar^2 / 2I.$$

Но в соответствии с каноническим распределением вероятность того, что молекула будет находиться в каком-то состоянии с энергией вращения ε_r , пропорциональна $\exp(-\varepsilon_r / T)$. Поэтому при температурах

$$T \ll \hbar^2 / 2I \quad (8.16)$$

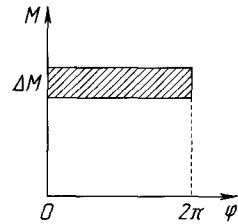


Рис. 8.9

*) В действительности у двухатомной молекулы две независимые оси вращения. Но в принципиальном плане это ничего не меняет.



вероятность того, что молекула вообще будет вращаться, становится исчезающе малой.

При таких температурах все вращения вымерзают, их вклад в энергию молекулы становится равным нулю и двухатомная молекула начинает себя вести как одноатомная с теплоемкостью $c_v = 3/2$, соответствующей только энергии ее поступательного движения.

Для всех двухатомных молекул, кроме водорода, температуры, определяемые условием (8.16), очень малы из-за большой величины момента инерции, I . Поэтому соответствующие газы конденсируются раньше, чем начинает вымерзать их вращательная теплоемкость. Для водорода же эта температура имеет порядок 10^2 К, поэтому вращение его молекул успевает вымерзнуть.

Эти соображения объясняют, кстати, почему одноатомную молекулу мы можем считать просто материальной точкой и не учитывать возможности ее вращения.

Дело в том, что момент импульса атома очень мал, поскольку вся его масса сосредоточена в основном в ядре. Поэтому при любых разумных температурах его вращения выморожены.

Задача к главе 8

Расстояние между атомами в молекуле окиси углерода CO около 2 Å, а ее колебания характеризуются квантом энергии 0,26 эВ. Какой нужно ожидать величину ее теплоемкости при комнатных температурах?

Решение. Температура, соответствующая энергии 0,26 эВ, равна $3 \cdot 10^3$ К, а энергии $\hbar^2/2I$, где I — момент инерции молекулы, — примерно 1 К. Это значит, что при $T \simeq 3 \cdot 10^2$ К молекула CO будет вести себя как жесткая двухатомная молекула с $c_v = 5/2$.

Глава 9. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА

§ 1. Диффузионные потоки

1. В изолированной термодинамической системе любое неравновесное состояние с неизбежностью переходит в состояние термодинамического равновесия. Это общий закон природы. Однако для каждого конкретного неравновесного состояния существуют свои конкретные причины, которые обуславливают этот переход и определяют его характер. Мы

ознакомимся в этой главе с тем, что происходит в *пространственно неоднородных* состояниях, которые образуют большой и важный класс неравновесных состояний.

Пространственно неоднородными называют такие состояния, в которых значения одного или нескольких интенсивных макроскопических величин неодинаковы в разных частях системы. Мы не будем касаться состояний с неодинаковым давлением, потому что в этом случае между различными частями системы действуют обычные механические силы и на необратимый процесс установления термодинамического равновесия накладываются более или менее обычные механические движения, вовсе для него не обязательные. При однородном же давлении могут быть неодинаковыми, например, температура, состав частиц (для систем, состоящих из частиц нескольких сортов) или скорость их макроскопического движения.

Переход таких состояний в состояние термодинамического равновесия обеспечивается соответствующими *диффузионными потоками*, которые стремятся выровнять существующие в системе неоднородности. Диффузионные потоки тепла от горячих участков системы к холодным будут выравнивать температуру, диффузионные потоки частиц будут выравнивать их состав, а диффузионные потоки импульса от движущихся частей системы к неподвижным будут гасить скорость любого макроскопического движения. В этой связи эти неравновесные процессы называют *процессами переноса*.

2. Напомним, что потоком частиц через данную площадку называют их число, пересекающее площадку в единицу времени. Аналогично этому, потоком данной компоненты импульса Π_α ($\alpha = x, y, z$) называют величину этой компоненты, переносимую через площадку в единицу времени, а потоком тепла — переносимую в единицу времени энергию.

Если сделать площадку ориентированной, выбрав определенное направление нормали к ней ζ , то потоки, кроме величины, можно будет характеризовать и знаком. Их считают положительными, если они сонаправлены с нормалью, и отрицательными в противоположном случае. Знак потока, однако, не имеет абсолютного характера, поскольку нормаль ζ к площадке можно направить либо в одну, либо в другую сторону.

Между тремя этими потоками — частиц, энергии и импульса — нет прямой связи. Даже в газах, где длина свободного пробега велика и переносимые через данную площадку энергии



и импульс есть просто энергия и импульс тех частиц, которые *пересекают* эту площадку, поток энергии или поток импульса вовсе не обязательно пропорционален потоку частиц. Если

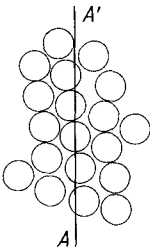


Рис. 9.1

числа частиц, движущихся в прямом и обратном направлениях, одинаковы, но, например, энергия первых систематически больше, чем энергия вторых, суммарный поток частиц будет отсутствовать, в то время как поток энергии будет отличаться от нуля.

В жидкостях же плотность частиц так велика, что свободного движения у них практически не бывает. Молекулы здесь в основном толкутся на одном месте, лишь относительно изредка перемещаясь на заметные расстояния. В таких условиях частицы, находящиеся по разные стороны от сечения AA' (рис. 9.1), могут передавать друг другу свою энергию или импульс, фактически и не пересекая это сечение. Поэтому могут существовать заметные потоки энергии или импульса, а потока частиц не будет. Тем более это справедливо по отношению к твердым телам, атомы которых если и перескакивают с места на место, то крайне редко.

§ 2. Кинетические коэффициенты

1. В этом параграфе мы познакомимся с эмпирическими законами, описывающими поведение диффузионных потоков. Мы увидим, что основной экспериментальный факт состоит в том, что величина этих потоков определяется степенью пространственной неоднородности соответствующих интенсивных макроскопических величин: чем сильнее различаются значения этих величин в разных частях системы, тем больше величина диффузионных потоков. Микроскопическому объяснению этих законов будут посвящены остальные параграфы настоящей главы.

2. Рассмотрим систему, находящуюся при определенной температуре и определенном давлении и состоящую из частиц двух сортов. Пусть полная плотность числа частиц $n = n_1 + n_2$ одна и та же во всей системе, а состав частиц неоднороден в пространстве из-за того, что концентрации n_1 и n_2 частиц каждого сорта меняются от точки к точке. Основным эмпирическим законом, описывающим диффузионные потоки в такой

системе, является закон Фика, который связывает поток частиц s -го сорта, dJ_s ($s=1, 2$), протекающий через элементарную площадку dA , с быстротой изменения плотности их числа, $dn_s/d\zeta$ в направлении нормали ζ :

$$dJ_s = -D \frac{dn_s}{d\zeta} dA. \quad (9.1)$$

Величину D , определяемую этим законом, называют коэффициентом диффузии частиц s -го сорта в данной смеси веществ.

В соответствии с законом (9.1) величина потока частиц зависит, во-первых, от местоположения площадки dA , потому что в разных участках пространства плотность числа частиц может по-разному меняться от точки к точке и поэтому будет различна производная $dn_s/d\zeta$. И, во-вторых, поток через данную площадку зависит еще от ее ориентации в пространстве, определяемой направлением нормали ζ .

Пусть, например, плотность числа частиц меняется только в направлении оси x , оставаясь постоянной в плоскостях $11'$ и $22'$, показанных на рис. 9.2. Тогда производная $dn/d\zeta$ будет максимальна для площадки с нормалью вдоль оси x . При любой другой ее ориентации расстояние $d\zeta$ между плоскостями $11'$ и $22'$, отсчитываемое в направлении нормали ζ , будет больше, а изменение плотности на этом расстоянии — такое же. Поэтому отношение $dn/d\zeta$ уменьшится, свидетельствуя об уменьшении потока через такую наклонную площадку. Это происходит, конечно, потому, что поток всегда имеет определенное направление, и если мы будем ориентировать площадку плоскостью вдоль этого направления, то через нее ничего не будет протекать.

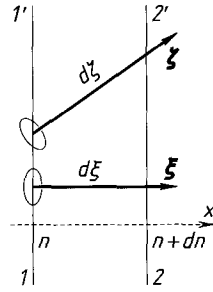


Рис. 9.2

При неоднородном составе частиц диффузия происходит в любых системах. В газах она идет довольно быстро, в жидкостях — медленнее, а в твердых телах — совсем медленно, но все же идет.

3. Если температура T в остальной однородной системы меняется от одной точки к другой, через произвольную площадку dA возникает поток тепла

$$dJ_Q = -\chi \frac{dT}{d\zeta} dA. \quad (9.2)$$



Это соотношение, выражающее эмпирический закон Фурье, определяет величину χ , называемую коэффициентом теплопроводности. Производная $dT/d\zeta$ имеет здесь тот же смысл, что и производная $dn/d\zeta$ в формуле (9.1): она определяется быстротой изменения температуры в направлении ζ .

4. Между различными частями неподвижных газа или жидкости действуют силы только одного типа — силы нормального давления. Если же разные слои жидкости или газа движутся друг относительно друга, то, помимо этих обычных сил давления*), между ними начинают действовать еще силы вязкого трения, стремящиеся затормозить их относительное движение. Такая ситуация возникает, например, при пролете через жидкость или газ какого-нибудь тела, которое вовлекает в свое движение прилегающие к нему слои вещества, при обтекании жидкостью или газом различных препятствий или при их движении по трубам, когда тормозятся слои, прилегающие к неподвижным предметам, и т. д.

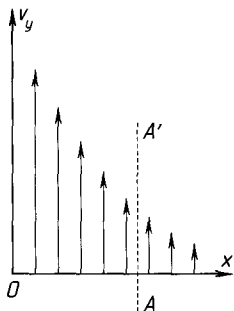


Рис. 9.3

Разнообразие движений здесь огромно, и чтобы разобраться в существе дела, ограничимся простейшим случаем ламинарного потока, текущего вдоль оси y со скоростью v_y , различной в разных точках оси x (рис. 9.3). В этом случае в любой плоскости AA' действуют две одинаковые по величине и противоположные по направлению силы трения, одна из которых приложена к правой части среды, а другая — к левой. Эти силы направлены соответственно по и против оси y и ускоряют движение более медленных слоев (на рис. 9.3 — правых), но тормозят движение более быстрых (на рис. 9.3 — левых). В результате вся среда приобретает с течением времени одинаковую скорость (если есть неподвижные стенки, то нулевую). Эмпирический закон Ньютона устанавливает, что величина этих сил

$$|F_y| = \eta \left| \frac{dv_y}{dx} \right| A, \quad (9.3)$$

где η — коэффициент внутреннего трения или вязкость, A — площадь сечения AA' .

*) Их величина в этом случае, вообще говоря, будет не такой, как в случае неподвижной среды.

Этот закон можно представить в виде, аналогичном виду законов Фика (9.1) и Фурье (9.2). Из-за действия вязкой силы (9.3) y -компонента импульса левой от сечения AA' части среды убывает со скоростью $d\Pi_y/dt = |F_y|$, а правой — с такой же скоростью возрастает. Мы можем сказать поэтому, что y -компонента импульса *переносится* через сечение AA' слева направо и ее поток

$$J_{\Pi_y} = \frac{d\Pi_y}{dt} = -\eta \frac{dv_y}{dx} A, \quad (9.4)$$

(если $dv_y/dx < 0$, как на рис. 9.3, то $J_{\Pi_y} > 0$, и наоборот).

5. Коэффициенты диффузии, теплопроводности и вязкости, вводимые законами (9.1)–(9.4), относятся к числу величин, называемых *кинетическими коэффициентами*. А пространственные производные, фигурирующие в этих соотношениях, называют *градиентами* — градиентом плотности числа частиц, градиентом температуры и градиентом y -компоненты скорости*).

Универсальная справедливость законов (9.1)–(9.4) связана просто с тем, что в малом все линейно, и если различные диффузионные потоки исчезают в однородной системе, когда все градиенты равны нулю, то при малых градиентах они должны быть им пропорциональны. Такие соображения не позволяют, конечно, выяснить, как малы должны быть градиенты, чтобы линейность еще не нарушалась. Опыт показывает, однако, что реально создаваемые градиенты различных макроскопических параметров в этом смысле практически всегда достаточно малы.

§ 3. Распределение частиц по скоростям в неравновесном газе

1. В неравновесном пространственно неоднородном газе максвелловское распределение по скоростям с очевидностью нарушается. В самом деле, это распределение изотропно. Оно утверждает, что в газе в любом направлении движется в среднем одно и то же число частиц с одними и теми же средними характеристиками. Но существование диффузионных потоков показывает, что в пространственно неоднородных состояниях в одну сторону либо движется больше частиц, чем в другую, либо они переносят с собой большую энергию, либо больший средний импульс.

*) Точнее — это компоненты соответствующих градиентов вдоль направления нормали к площадке.



Нетрудно понять, по какой причине возникают отклонения от максвелловского распределения. Рассмотрим группу частиц, движущихся с одинаковыми скоростями вблизи значения v_i , и предположим, что мы тем или иным способом сделали плотность их числа, n_i , меняющейся вдоль оси x . Тогда число частиц этой группы, N_i , заключенных в элементе объема V между двумя бесконечно близкими плоскостями $11'$ и $22'$, перпендикулярными к оси x (рис. 9.4), начнет меняться*).

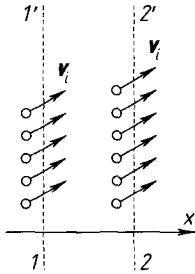


Рис. 9.4

В самом деле, в соответствии с формулой (2.2) поток частиц, втекающих в объем через сечение $11'$, связан с плотностью их числа $n_i^{(1)}$ в точке 1:

$$j_i^{(1)} = v_{ix} n_i^{(1)} A,$$

а вытекающих через сечение $22'$ — с плотностью $n_i^{(2)}$ в точке 2:

$$j_i^{(2)} = v_{ix} n_i^{(2)} A,$$

где A — площадь обоих сечений. Так как $j_i^{(1)} \neq j_i^{(2)}$, втекать в объем V и вытекать из него будет разное число частиц. И разница $j_i^{(1)} - j_i^{(2)}$ определит скорость $\partial N_i / \partial t$ возрастания числа частиц N_i в этом объеме (если $j_i^{(1)} < j_i^{(2)}$, то «возрастание» будет отрицательным).

Представляя $n_i^{(1)} - n_i^{(2)}$ в виде $-(\partial n_i / \partial x) \Delta x$, где Δx — расстояние между плоскостями, и учитывая, что $V = A \Delta x$, получим

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -v_{ix} \frac{\partial n_i}{\partial x} V. \quad (9.5)$$

Мы пишем здесь круглые значки дифференциалов, потому что N_i и n_i зависят от двух переменных x и t и мы дифференцируем каждый раз по одной из них.

2. Ясно, однако, что никакие изменения чисел N_i не могут продолжаться до бесконечности. Им будут противодействовать те процессы, которые в изолированном газе обеспечивают установление максвелловского распределения. Эти процессы связаны со случайными столкновениями молекул рассматриваемой i -й группы с другими молекулами (в том числе и других сортов), находящимися в пределах объема V (между собой молекулы i -й группы не сталкиваются, ибо движутся с одной и той же скоростью v_i).

*) С целью упростить обозначения мы не будем отмечать никакими значками бесконечную малость объема V и числа частиц в нем N .

Непосредственно после столкновения молекула не покидает объема V , она остается внутри его. Но ее скорость меняется, она получает другие значения, отличные от v_i . Поэтому после столкновения молекула пополнит состав какой-то другой скоростной группы, а число молекул i -й группы уменьшится на единицу.

Число столкновений, которые молекула i -й группы испытывает в единицу времени, равно обратной величине времени ее свободно-го пробега τ_i . Поэтому скорость их убывания из-за столкновений

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial t}\right)_- = -\frac{N_i}{\tau_i}. \quad (9.6)$$

Индекс i у времени τ_i показывает, что оно может зависеть от скорости частиц, v_i .

Конечно, место выбывших молекул (выбывающих не из объема V , а из i -й группы) будут занимать молекулы других скоростных групп (но того же сорта), находящихся в объеме v и случайно получивших после соударения нужную скорость вблизи v_i . Вычислить количество прибывающих таким способом в i -ю группу молекул гораздо сложнее. Его грубую оценку можно получить из следующих соображений.

Ясно, что в равновесных условиях число прибывающих молекул должно в точности компенсировать убыль, определяемую формулой (9.6). Поэтому, обозначая равновесные величины верхним индексом ноль, можно записать

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial t}\right)_+^0 = \frac{N_i^0}{\tau_i}.$$

В правой части этого выражения стоят величины, относящиеся к частицам i -й группы. Но в действительности скорость $(\partial N_i/\partial t)_+$ определяется столкновениями, в которых участвуют все частицы данного сорта, находящиеся в пределах объема V : любая из них может получить в результате столкновения нужную скорость и оказаться в i -й группе. Поэтому можно ожидать, что величина $(\partial N_i/\partial t)_+$ не будет слишком меняться при таких отклонениях от равновесия, когда полное число частиц в объеме V остается неизменным, и они только чуть иначе распределяются по скоростям.

Значит, мы можем записать приближенно, что и в неравновесных условиях

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial t}\right)_+ \simeq \frac{N_i^0}{\tau_i}. \quad (9.7)$$



Полная же скорость возрастания чисел N_i вследствие столкновений получится вычитанием (9.6) из (9.7):

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{N_i^0 - N_i}{\tau_i} \quad (9.8)$$

(если $N_i > N_i^0$, то «возрастание» будет отрицательным).

Физический смысл этого соотношения станет яснее, если, воспользовавшись тем, что N_i^0 — постоянная величина, переписать его в виде

$$\frac{d(N_i - N_i^0)}{N_i - N_i^0} = - \frac{dt}{\tau_i}.$$

Отсюда следует, что

$$d \ln(N_i - N_i^0) = -dt/\tau_i,$$

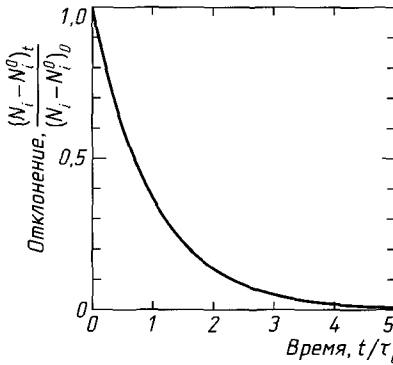


Рис. 9.5

т. е.

$$\ln(N_i - N_i^0) - \ln(N_i - N_i^0)_{t=0} = t/\tau_i,$$

или

$$(N_i - N_i^0)_t = (N_i - N_i^0)_{t=0} \exp(-t/\tau_i).$$

Эта зависимость показана на рис. 9.5 для случая, когда $N_i(0) > N_i^0$. Видно, что в результате столкновений начальное отклонение от равновесности, чем бы оно ни было вызвано, затухает по экспоненте за время $\approx \tau_i$, если нет никаких причин, которые это отклонение поддерживали бы. Таким образом, время свободного пробега τ_i играет роль микроскопического «времени памяти». В этом качестве его называют микроскопическим временем релаксации.

3. Ясно, что всякие изменения чисел N_i прекратятся, когда сумма скоростей (9.5) и (9.8) обратится в нуль:

$$-v_{ix} \frac{\partial n_i}{\partial x} V + \frac{N_i^0 - N_i}{\tau_i} = 0.$$

Это условие и определяет значения N_i , устанавливающиеся в стационарном состоянии. Из него, учитывая, что $N_i/V = n_i$, для стационарной плотности числа частиц i -й группы получим

$$n_i = n_i^0 - \tau_i v_{ix} \frac{\partial n_i}{\partial x}.$$



Так как второй член в правой части этого равенства при малых градиентах дает лишь небольшую поправку к максвелловской величине n_i^0 , можно без большой ошибки заменить в нем неизвестную величину n_i на максвелловское значение плотности числа частиц n_i^0 . Тогда окончательно

$$n_i = n_i^0 - \tau_i v_{ix} \frac{\partial n_i^0}{\partial x}. \quad (9.9)$$

Наш анализ показывает, таким образом, что в пространственно неоднородном газе, когда $\partial n_i / \partial x \neq 0$, распределение молекул по скоростям действительно становится анизотропным, немаксвелловским, так что число частиц, движущихся со скоростями $v_{ix} > 0$, не равно числу частиц, имеющих такую же по величине, но противоположную по направлению скорость $v_{ix} < 0$. При этом полная плотность числа частиц в данной точке не меняется по сравнению с равновесной, поскольку увеличение числа первых компенсируется уменьшением числа вторых.

Отметим в заключение, что те рассуждения, которые привели нас к соотношению (9.7), довольно сильно огрубляют действительность. Поэтому в большинстве случаев уравнение (9.9), как показывает опыт, не годится для получения точных количественных результатов. Но оно всегда полезно для качественного анализа различных ситуаций.

§ 4. Кинетические коэффициенты газов

1. Рассмотрим неоднородный по составу газ, находящийся при постоянных температуре и давлении, и пусть его состав меняется вдоль оси x . Вычислим с помощью (9.9) поток частиц данного сорта через площадку площади A , перпендикулярную к оси x . Частицы, движущиеся со скоростями вблизи v_i , будут давать в этот поток вклад

$$j_i = n_i v_{ix} A = n_i^0 v_{ix} A - \tau_i v_{ix}^2 \frac{\partial n_i^0}{\partial x} A. \quad (9.10)$$

Полный же поток всех частиц рассматриваемого сорта, J , можно найти, просуммировав все возможные величины j_i . Это легко сделать, учитывая, что отношение n_i^0/n , где n — полная плотность числа частиц данного сорта, есть равновесная вероятность того, что частица движется со скоростью вблизи v_i .



Первый член в правой части формулы (9.10) обращается при суммировании в нуль:

$$\sum_i n_i^0 v_{ix} = n \sum_i \frac{n_i^0}{n} v_{ix} = n \langle v_x \rangle = 0,$$

поскольку $\langle v_x \rangle = 0$ в случае максвелловского распределения. Вторую же сумму можно представить в виде

$$\sum_i \tau_i v_{ix}^2 \frac{\partial n_i^0}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \sum_i \tau_i v_{ix}^2 n_i^0,$$

поскольку v_{ix} — это заданная нами скорость, она не зависит от x , равно как и (возможно, зависящая от этой скорости) величина τ_i . Используя тот же прием, что прежде, получаем

$$J = -\frac{\partial}{\partial x} n \langle \tau v_x^2 \rangle A = \langle \tau v_x^2 \rangle \frac{\partial n}{\partial x} A.$$

Последнее равенство справедливо, так как равновесное среднее $\langle \tau v_x^2 \rangle$ зависит только от температуры, а температура здесь однородна.

Сравнивая это выражение с законом Фика (9.1), получаем выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \langle \tau v_x^2 \rangle.$$

Если учесть качественный характер нашего рассмотрения, можно положить приближенно: $\langle \tau v_x^2 \rangle \simeq \tau \langle v_x^2 \rangle$, где τ — среднее время пробега молекулы всех скоростных групп. Тогда, учитывая, что $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$, получим

$$D \simeq \frac{1}{3} \tau \langle v^2 \rangle \simeq \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \simeq \frac{1}{3} \frac{\lambda^2}{\tau}, \quad (9.11)$$

где $\lambda = \langle v \rangle \tau$ — средняя длина свободного пробега. Из этих выражений видно, что коэффициент диффузии в газах растет при повышении температуры.

2. Предположим теперь, что, оставив постоянным давление, мы сделали температуру меняющейся вдоль оси x . Поток частиц и в этом случае определяется суммированием отдельных вкладов (9.10). И опять первый член при таком суммировании обратится в нуль. Результат же суммирования второго члена будет зависеть от того, зависит или не зависит от скорости время свободного пробега τ_i .

В однородном по составу газе столкновения, перемешивающие частицы разных скоростных групп, идут с участием всех частиц, находящихся в объеме V . Поэтому время установления равновесия, а стало быть, и время свободного пробега, которое его определяет, в этом случае будет общим для всех них. Оно не будет (или почти не будет) зависеть от скорости данной частицы. От скорости будет зависеть длина свободного пробега: $\lambda_i = \tau v_i$.

Имея это в виду, суммирование второго члена в формуле (9.10) можно представить в виде

$$\sum_i \tau v_{ix}^2 \frac{\partial n_i^0}{\partial x} = \tau \frac{\partial}{\partial x} \sum_i n_i^0 v_{ix}^2 = \tau \frac{\partial}{\partial x} n \langle v_x^2 \rangle.$$

Но $\langle v_x^2 \rangle \propto T$, а $nT = P$, где P — давление, одинаковое во всех точках газа. Поэтому $\partial(n \langle v_x^2 \rangle) / \partial x = 0$. Мы видим, что наличие градиента температуры в однородном по составу газе не приводит к возникновению диффузионных потоков частиц, хотя плотность их числа, $n \propto 1/T$, неоднородна в пространстве.

Ситуация существенно меняется, если газ неоднороден по составу. Рассмотрим для определенности поведение легких молекул, находящихся в виде примеси в газе, в основном состоящем из тяжелых частиц*). Если легких частиц немного, их столкновениями друг с другом можно пренебречь. Основную роль в установлении их распределения по скоростям будут играть столкновения с тяжелыми частицами, скорость которых много меньше скорости легких молекул.

Сталкиваясь с такими почти неподвижными тяжелыми частицами, легкие молекулы примеси будут менять только направление своей скорости, но не ее величину, потому что удар будет почти упругий, и их энергия будет оставаться практически неизменной. Это значит, что группы легких молекул, имеющие разную величину скорости, не будут перемешиваться друг с другом. В каждой из них изотропное равновесное распределение по направлениям скорости будет устанавливаться независимо от установления равновесия в других группах.

*) Обратный случай: поведение небольшой примеси тяжелых частиц в легком газе наша теория описать не может, ибо формулой (9.6) предполагается, что каждое столкновение существенно меняет скорость частицы. Тяжелая же частица при столкновении с легкой будет менять свою скорость мало. В этом случае не годится и формула (9.11).



Поэтому общим для всех легких частиц будет не время установления равновесия, не время свободного пробега, а длина свободного пробега λ . Время же пробега теперь будет зависеть от скорости $\tau_i = \lambda/v_i$ *).

В таких условиях при суммировании второго члена в правой части формулы (9.10) учтем, что

$$v_{ix} = v_i \cos \theta_i, \quad \text{а} \quad \tau_i v_{ix} = \tau_i v_i \cos \theta_i = \lambda \cos \theta_i,$$

где θ_i — угол между направлением скорости v_i и осью x . Тогда

$$\begin{aligned} \sum_i \tau_i v_{ix}^2 \frac{\partial n_i^0}{\partial x} &= \lambda \frac{\partial}{\partial x} \sum_i n_i^0 v_i \cos^2 \theta_i = \\ &= \lambda \frac{\partial}{\partial x} n \langle v \cos^2 \theta \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial x} n \langle v \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle; \end{aligned}$$

последний шаг в этой цепочке равенств справедлив, поскольку направление случайной скорости v_i никак не связано с ее величиной. Далее, усредняя обе части соотношения $v_{ix}^2 = v_i^2 \cos^2 \theta_i$ по всем возможным направлениям и величинам скорости, получим: $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle$, откуда следует, что $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, потому что $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$. Таким образом, полный поток легких частиц

$$J = -\frac{1}{3} \lambda \frac{\partial}{\partial x} n \langle v \rangle A. \quad (9.12)$$

Если концентрация легких частиц $c = n/n_{\text{общ}}$, где $n_{\text{общ}}$ — плотность числа всех частиц газа, поддерживается постоянной вдоль оси x , то $n \propto 1/T$, поскольку $n_{\text{общ}} = P/T$. В этом случае зависимость произведения $n \langle v \rangle$ от x возникает только вследствие его зависимости от температуры. Поэтому можно записать

$$J = -\frac{1}{3} \lambda \frac{dn \langle v \rangle}{dT} \frac{dT}{dx} A.$$

Входящую сюда производную по температуре можно преобразовать так: поскольку $n \propto 1/T$, а $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$, то $\ln(n \langle v \rangle) = \text{const} - \frac{1}{2} \ln T$ и

$$\frac{1}{n \langle v \rangle} \frac{dn \langle v \rangle}{dT} = -\frac{1}{2T}.$$

*) Это заключение справедливо также для электронов в металле или полупроводнике, для нейтронов в графитовых замедлителях и вообще для всех объектов, в которых главную роль играют столкновения частиц не друг с другом, а с какими-то неподвижными или почти неподвижными центрами рассеяния.

Отсюда видим, что

$$J = \frac{\lambda n(v)}{6T} \frac{dT}{dx} A.$$

Коэффициент при $\frac{1}{T} \frac{dT}{dx}$ в этом выражении называют *коэффициентом термодиффузии*:

$$D_T = \lambda n(v)/6. \quad (9.13)$$

Таким образом, при наличии градиента температуры легкие частицы будут диффундировать *в направлении* этого градиента, т. е. в сторону более высоких температур. И если их концентрация c не поддерживается специально постоянной, как это будет, например, в случае газа, находящегося в замкнутом сосуде, разные стенки которого имеют разную температуру, легкие частицы начнут скапливаться в той части сосуда, где температура выше.

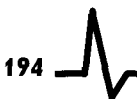
3. Чтобы определить коэффициент теплопроводности, нужно вычислить поток энергии, переносимый частицами при наличии градиента температуры. Вклад в этот поток от частиц i -й группы получится просто умножением их потока j_i , даваемого формулой (9.10), на энергию частицы, ε_i :

$$j_i^Q = n_i^0 v_{ix} \varepsilon_i \cdot A - \tau_i v_{ix}^2 \varepsilon_i \frac{\partial n_i^0}{\partial x} \cdot A.$$

Будучи просуммирован по всем i , первый член в правой части этого выражения даст нуль, поскольку n_i^0 — это равновесная максвелловская плотность частиц, а в равновесном газе все потоки в среднем равны нулю. При суммировании же второго члена будем полагать газ однородным по составу и считать поэтому, что τ_i не зависит от скорости частицы. Тогда получим

$$\sum_i \tau_i v_{ix}^2 \varepsilon_i \frac{\partial n_i^0}{\partial x} = \tau \frac{\partial}{\partial x} \sum_i n_i^0 v_{ix}^2 \varepsilon_i = \tau \frac{\partial}{\partial x} n \langle v_x^2 \varepsilon \rangle.$$

Теперь мы можем, во-первых, расщепить $\langle v_x^2 \varepsilon \rangle$ на произведение $\langle v_x^2 \rangle \langle \varepsilon \rangle$, потому что это сильно упростит дело и не очень ухудшит ответ ввиду приближенности всего нашего подхода. Учтем далее, что $n \langle v_x^2 \rangle \propto nT = P$ не зависит от координаты, а $\langle \varepsilon \rangle = u$ зависит от нее только потому, что от нее зависит температура, так что $\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$. И наконец, вспомним, что



$\frac{\partial u}{\partial T} = c_v$ есть теплоемкость на одну частицу. Тогда для потока тепла получим

$$J_Q = -\frac{1}{3} \tau n \langle v^2 \rangle c_v \frac{dT}{dx} A.$$

Сравнивая это выражение с законом Фурье (9.2), оценим коэффициент теплопроводности:

$$\chi \simeq \frac{1}{3} \tau n \langle v^2 \rangle c_v \simeq \frac{1}{3} n c_v \lambda(v) \simeq \frac{1}{3} \frac{c_v(v)}{\sigma}. \quad (9.14)$$

На последнем шаге мы воспользовались соотношением $\lambda = 1/n\sigma$.

4. Для вычисления вязкости найдем поток y -компоненты импульса частиц. Вклад в этот поток от частиц i -й группы получится умножением потока частиц j_i из (9.10) на $m v_{iy}$. При суммировании этих вкладов, действуя совершенно так же, как в предыдущих случаях, получим

$$J_{\Pi_y} = -m \frac{\partial}{\partial x} \sum_i n_i^0 \tau_i v_{ix}^2 v_{iy} \cdot A.$$

После чего, учтя, что x - и y -компоненты скорости статистически независимы и что произведение $n \langle v_x^2 \rangle \propto P$ не зависит от координат, получим

$$J_{\Pi_y} = -mn \tau \langle v_x^2 \rangle \frac{\partial \langle v_y \rangle}{\partial x} \cdot A.$$

Сравнивая это выражение с законом Ньютона (9.4), оценим вязкость:

$$\eta \simeq \frac{1}{3} mn \tau \langle v^2 \rangle \simeq \frac{1}{3} mn \lambda(v) \simeq \frac{m \langle v \rangle}{3\sigma}. \quad (9.15)$$

5. Последние равенства в формулах (9.14) и (9.15) показывают, что вязкость и теплопроводность газов растут с температурой, а при заданной температуре не зависят от плотности газа или от его давления. Независимость от плотности или давления получается в предположении, что $\lambda = 1/n\sigma$. Она будет сохраняться до тех пор, пока длина свободного пробега лимитируется столкновениями молекул. Но при уменьшении плотности величина λ рано или поздно неизбежно становится порядка размеров сосуда, после чего ее рост прекращается. С этого момента и вязкость, и теплопроводность начнут уменьшаться при дальнейшем уменьшении плотности.

Отметим для полноты, что температурная зависимость теплопроводности и вязкости жидкостей, а также теплопроводности твердых тел носит прямо противоположный характер. При увеличении температуры все эти коэффициенты уменьшаются. Для теплопроводности твердого тела это справедливо, впрочем, лишь при не слишком низких температурах, когда его теплоемкость остается практически постоянной.

Такое различие связано с тем, что передача энергии или импульса в этих объектах осуществляется в основном не переносом частиц, а их силовым взаимодействием друг с другом. Но при повышении температуры связь между частицами становится все более и более слабой: твердое тело рано или поздно начинает плавиться, а жидкость закипает. Поэтому теплопроводность и вязкость уменьшаются.

§ 5. Диффузия как процесс случайного блуждания

1. Для описания процесса диффузии можно использовать совершенно другой подход, связанный с именами Эйнштейна и Смолуховского, который пригоден не только для газов, но и для жидкостей и твердых тел.

Пусть одна из частиц жидкости, твердого тела или газа чем-то отличается от других, так что можно, хотя бы в принципе, следить за ее перемещениями. Реально это можно сделать, конечно, только если частица достаточно велика, как это имеет место, например, в коллоидных взвешях, используемых для наблюдения броуновского движения. Но в принципе можно вести речь о любой частице, хоть как-то отличающейся от других.

Если отметить точками $0, 1, 2, 3, \dots$ положение частицы через равные промежутки времени Δt , то получится картина, схематически изображенная на рис. 9.6. Стрелками на этом рисунке показаны перемещения частицы s_i за последовательные интервалы времени $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ *). А полное перемещение R будет иметь вид суммы:

$$R = s_1 + s_2 + s_3 + \dots$$

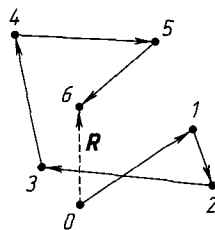


Рис. 9.6

*) Обратите внимание, что траектория частицы не обязательно совпадает с этими перемещениями, если Δt не очень мал.

Величина и направление перемещений s_i будут случайно меняться от наблюдения к наблюдению. Поэтому какие-то определенные суждения можно сделать только об их поведении в среднем. При этом процедура усреднения подразумевает, как всегда, проведение многократных измерений. Можно представить себе, например, что мы следим за перемещениями $s_i^{(k)}$ множества N идентичных частиц ($k=1, 2, \dots, N$ — номер частицы), помещенных в начальный момент в какую-то точку среды.

В однородной среде в отсутствие внешних полей направления «туда» и «обратно» равноправны. Поэтому количества частиц, переместившихся на один шаг вперед или назад, должны быть в среднем одинаковы. Это значит, что средние значения компонент векторов s_i будут равны нулю. А вместе с ними будет равно нулю и среднее перемещение частицы $\langle R \rangle$ за время t . Но частицы будут при этом, конечно, расползаться в пространстве. Одни из них уйдут в одну сторону, другие — в другую, и средний квадрат их перемещения $\langle R^2 \rangle$ будет отличен от нуля.

Чтобы понять, как он будет зависеть от времени наблюдения, выберем величину Δt не слишком малой. Тогда случайное воздействие среды на движение частицы приведет к тому, что ее последовательные перемещения s_1, s_2, s_3, \dots станут статистически независимыми. Это значит, что если мы, проводя опыт с N частицами, отберем те N^* из них, которые на i -м шаге переместились на одно и то же расстояние s_i , мы увидим, что их перемещения $s_{i+1}^{(k)}$ ($k=1, 2, \dots, N^*$) за следующий интервал времени будут совершенно произвольны в том смысле, что величина и направление этих перемещений никак не будут связаны с величиной и направлением s_i (рис. 9.7).

В этом случае $\langle s_i \cdot s_l \rangle = \langle s_i \rangle \cdot \langle s_l \rangle = 0$, поэтому

$$\langle R^2 \rangle = \langle s_1^2 \rangle + \langle s_2^2 \rangle + \langle s_3^2 \rangle + \dots$$

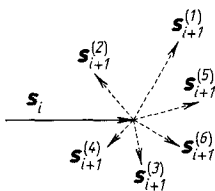


Рис. 9.7

В стационарном состоянии, когда в среднем со временем ничего не меняется, все члены этой суммы одинаковы и равны просто среднему квадрату смещения частицы $\langle s^2 \rangle$ за время Δt . А так как их число равно числу интервалов $t/\Delta t$, в результате получаем:

$$\langle R^2 \rangle = \langle s^2 \rangle t / \Delta t. \quad (9.16)$$

В отличие от случая свободного движения, теперь времени пропорционален не сам путь, а его средний квадрат. Это фун-

даментальное следствие рассматриваемого подхода к описанию случайного движения частиц было экспериментально проверено Перреном на броуновских частицах.

2. Характерную величину интервала Δt , после которого стирается память о предыдущем движении, называют временем корреляции и обозначают τ_c . Его величина определяется конкретными свойствами среды.

Для частицы газа, например, это время будет опять порядка времени свободного пробега τ , величина которого $\approx 10^{-10}$ с. На меньших интервалах вероятность соударения будет невелика и скорость частицы, а значит, и ее последующее перемещение будут оставаться большей частью неизменными. Но уже одно гарантированное соударение полностью стирает память о предыдущем движении частицы ввиду случайности передаваемого ей импульса.

При этом существенно, впрочем, чтобы масса рассматриваемой частицы была меньше или порядка массы остальных молекул газа. Если же речь идет о тяжелой посторонней частице, находящейся в газе легких молекул, одного соударения будет недостаточно. Средняя энергия такой частицы $\langle \Pi^2 \rangle / 2M$, где Π — ее импульс, а M — масса, будет равна средней энергии молекул газа $\langle p^2 \rangle / 2m$, где p и m — соответственно импульс и масса молекулы. Поэтому в среднем импульс частиц будет в $\sqrt{M/m}$ раз больше импульса молекул, и нужно, грубо говоря, $\sqrt{M/m}$ соударений, чтобы он существенно изменился. Это значит, что время корреляции будет примерно в $\sqrt{M/m}$ раз больше времени свободного пробега частицы τ , понимаемого как время между двумя последовательными соударениями.

Совсем иной характер имеет движение частиц в жидкости или в твердом теле. Мы уже говорили в § 1 гл. 9, что здесь у них вообще не бывает свободного пробега. В твердом теле атомы в основном совершают колебания около положений

равновесия. А дальние прыжки происходят лишь изредка. При этом атом может либо «сесть» в междоузлие, потеснив соседние атомы (рис. 9.8, а), либо, оторвавшись от своих соседей, прыгнуть на один из пустых узлов, которые всегда существуют в реальной решетке (рис. 9.8, б). В обоих случаях достаточно буквально одного колебания на новом месте, чтобы забыть о направлении предыдущего прыжка. Это значит, что $\tau_c \approx 10^{-13}$ с.

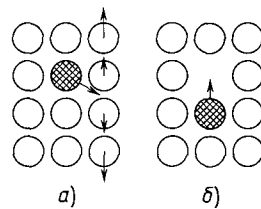


Рис. 9.8



В жидкостях картина гораздо запутаннее. С одной стороны, взаимное расположение молекул сохраняет здесь заметную долю *ближнего порядка*, и это приводит к прыжкам того же типа, который характерен для твердого тела. С другой стороны, в жидкости возможны и небольшие перемещения, когда целая группа молекул подается разом в ту или другую сторону. Но так или иначе времена корреляции в этом случае тоже очень малы.

3. Комбинация $\langle s^2 \rangle / \Delta t$, появившаяся в формуле (9.16), называется, определяет и величину коэффициента диффузии. Чтобы показать это, вычислим в картине случайных блужданий поток частиц, возникающий из-за неоднородности состава системы.

Пусть для простоты плотность числа частиц рассматриваемого сорта меняется только вдоль оси x . Будем следить за такой группой этих частиц, перемещения которых вдоль оси x за время t по абсолютной величине лежат вблизи значения ξ_i . Если $t \geq \tau_c$, то половина этих частиц в среднем сместится на расстояние ξ_i вправо, а половина — влево*). При этом сечение AA' , перпендикулярное к оси x (рис. 9.9), пересекут, очевидно, те из них, которые находятся от него слева или справа на расстоянии, не превышающем величины ξ_i , и движутся в нужную сторону.

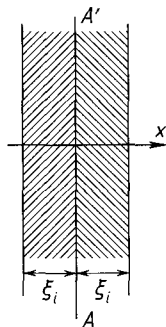


Рис. 9.9

Эти области показаны на рис. 9.9 штриховкой. Их объем $V = \xi_i A$, где A — площадь сечения AA' . А число интересующих нас частиц в этих областях можно приближенно найти, умножив этот объем на их концентрацию n_i , взятую в средних точках областей $x \pm \frac{\xi_i}{2}$. Здесь x — координата плоскости AA' .

Таким образом, за время t сечение AA' слева направо пересекут $\frac{1}{2} \xi_i A n_i \left(x - \frac{\xi_i}{2} \right)$, а справа налево — $\frac{1}{2} \xi_i A n_i \left(x + \frac{\xi_i}{2} \right)$ частиц рассматриваемого

*) При наличии градиента плотности равноправие направлений «туда» и «обратно», вообще говоря, нарушается. И в газах — из-за несимметричности распределения по скоростям — при $t \ll \tau_c$ в одну сторону будет смещаться чуть больше частиц, чем в другую. Но за времена $t \geq \tau_c$ всякое направленное перемещение *данной* группы частиц исчезнет. Собственно, в этом и проявляется существование конечного времени корреляции, как это иллюстрирует рис. 9.7. В жидкостях же или твердых телах перемещения за времена $t \ll \tau_c$ вообще не имеют никакого отношения к диффузии.

мой группы. Это даст вклад в поток

$$j_i = \frac{1}{t} \frac{1}{2} \xi_i A \left[n_i \left(x - \frac{\xi_i}{2} \right) - n_i \left(x + \frac{\xi_i}{2} \right) \right] \simeq -\frac{A}{2t} \xi_i^2 \frac{dn_i}{dx}.$$

А полный поток частиц рассматриваемого сорта через сечение AA' найдется суммированием этого выражения по всем возможным значениям абсолютной величины прыжка ξ_i :

$$J = -\frac{A}{2t} \frac{d}{dx} \sum_i n_i \xi_i^2.$$

Мы внесли здесь ξ_i под знак производной, потому что это — заданное нами число. Оно не зависит от x .

При этом нужно, конечно, считать, что доля частиц, перемещающихся за время t на такие большие расстояния ξ_i , на которых заметно меняется плотность частиц, невелика. Иначе нельзя будет при всех ξ_i полагать $n_i \left(x - \frac{\xi_i}{2} \right) - n_i \left(x + \frac{\xi_i}{2} \right) \simeq -\xi_i \frac{dn_i}{dx}$. Это условие будет выполняться тем лучше, чем меньше τ_c (поскольку у нас $\tau \gtrsim \tau_c$) и чем массивнее частицы. Либо, если этого нет, нужно уповать на малость градиентов.

Если $n(x)$ — полная плотность числа частиц рассматриваемого сорта, то отношение $n_i(x)/n(x)$ есть вероятность того, что частица, находящаяся вблизи плоскости AA' , совершит за время t перемещение вдоль оси x величиной ξ_i . Поэтому

$$\sum_i n_i \xi_i^2 = n \sum \frac{n_i}{n} \xi_i^2 = n \langle \xi^2 \rangle.$$

Далее, если система изотропна, то средние квадраты перемещений по трем осям, $\langle \xi^2 \rangle$, $\langle \eta^2 \rangle$, $\langle \zeta^2 \rangle$, будут одинаковы: $\langle \xi^2 \rangle = \langle \eta^2 \rangle = \langle \zeta^2 \rangle = \langle R^2 \rangle / 3$. Отсюда, воспользовавшись формулой (9.16), получаем для потока:

$$J = -A \frac{\langle s^2 \rangle}{6\Delta t} \frac{dn}{dx}.$$

Это выражение имеет вид закона Фика (9.1) с коэффициентом диффузии

$$D = \langle s^2 \rangle / 6\Delta t. \quad (9.17)$$

Теперь формулу (9.16) для среднего квадрата смещения частицы за время t можно записать в виде

$$\langle R^2 \rangle = 6DT. \quad (9.18)$$

Это соотношение было установлено Эйнштейном.



4. Формула (9.17) для коэффициента диффузии в принципе годится для любых систем, твердых, жидких или газообразных. При ее выводе предполагалось лишь, что система изотропна. Однако ее универсальность в какой-то мере лишь кажущаяся, поскольку все различия между разными случаями запряты здесь в величине интервала Δt (который должен быть порядка или больше времени корреляции τ_c) и в среднем квадрате смещения частицы $\langle s^2 \rangle$ за это время. Этим величинам большей частью трудно придать точный количественный смысл, несмотря на их ясное физическое содержание. Но практически всегда для них можно получить полезные качественные оценки, как экспериментальные, так и теоретические.

При диффузии в газах легких частиц или частиц, чья масса сравнима с массой собственных молекул газа, интервал Δt проще всего выбрать порядка времени корреляции, которое, как мы говорили, примерно равно времени свободного пробега τ . Из решения задачи 5 гл. 1 мы знаем далее, что средний квадрат перемещения частицы за это время равен $\langle s^2 \rangle = 2\lambda^2$, где λ — средняя длина свободного пробега. В этом случае из формулы (9.17) получаются такие же оценки, какие дает формула (9.11).

Если же речь идет о диффузии небольшой примеси тяжелых (по сравнению с молекулами газа) частиц, то мы видели, что нужно выбирать $\tau_c \simeq \tau \sqrt{M/m}$, где τ — среднее время между двумя последовательными соударениями тяжелой частицы с легкими молекулами газа. Эти соударения мало меняют скорость тяжелой частицы, поэтому средний путь, проходимый ею за время τ_c , будет примерно в $\sqrt{M/m}$ раз больше длины ее свободного пробега $\Lambda = \bar{V}\tau$, где \bar{V} — средняя скорость тяжелой частицы. Если учесть, что $\bar{V} \simeq \sqrt{m/M}\bar{v}$, где \bar{v} — средняя скорость молекул газа, то для коэффициента диффузии в этом случае легко получить простую оценку:

$$D \simeq \bar{v}\Lambda.$$

Он определяется произведением скорости легких молекул на длину пробега тяжелых.

При диффузии частиц в твердом теле время корреляции так мало, что для любого интервала можно считать $\Delta t \gg \tau_c$. А заданной скорее является величина перемещения d , имеющая порядок межатомных расстояний. Среднее время, за которое совершается такое перемещение, можно оценить из следующих соображений.

Чтобы оторваться от своих соседей и занять новое положение, атом должен случайно получить большую *энергию активации* ε_a порядка его энергии связи ε_b . Вероятность такого события в соответствии с каноническим распределением пропорциональна экспоненте $\exp(-\varepsilon_a/T)$. Поэтому частоту прыжков на соседние узлы можно оценить, умножив частоту попыток оторваться от своего окружения ν на $\exp(-\varepsilon_a/T)$. Но частота попыток оторваться есть просто частота колебаний атома: при каждом колебании он делает попытку уйти со своего места, но терпит неудачу и возвращается обратно. Поэтому среднее время Δt прыжка на расстояние d имеет порядок $\frac{1}{\nu} \exp \frac{\varepsilon_a}{T}$. Отсюда для коэффициента диффузии получаем оценку

$$D \simeq \frac{d^2}{\Delta t} = d^2 \nu \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{T}\right).$$

В этой связи говорят, что диффузия в твердом теле является термически активированным процессом. При этом характерная величина энергии активации ε_a составляет 0,1–1 эВ. Качественно такая же температурная зависимость коэффициента диффузии наблюдается в жидкостях. Только энергия активации здесь *поменьше*.

§ 6. Диффузия и подвижность

Когда система находится во внешнем поле, на каждую частицу действует отличная от нуля сила F . Собственно говоря, одно внешнее поле такого типа присутствует всегда — это поле тяжести с $F=mg$. И если мы о нем не вспоминаем, это значит просто, что разные части системы находятся примерно на одной высоте. Для ионов в электролитах и электронов в металлах или полупроводниках таким полем может быть электрическое поле с $F=eE$, где e — заряд частицы, E — напряженность поля.

Во всех таких примерах на случайное блуждание частицы накладывается ее направленный дрейф по полю, который приводит к возникновению потока частиц

$$J = n v_{др} A, \quad (9.19)$$

где n и $v_{др}$ — соответственно плотность числа частиц и средняя



скорость их дрейфа в некотором сечении сосуда площади A , перпендикулярного направлению скорости (и внешнего поля).

С помощью небольшой хитрости величину дрейфовой скорости можно найти, не вникая в детали движения частиц. Для этого нужно учесть, что в замкнутой системе направленный дрейф частиц данного сорта будет приводить к неоднородному их распределению в пространстве и вызывать таким образом диффузионный поток противоположного направления. Равновесие же наступит тогда, когда два этих потока, дрейфовый и диффузионный, станут равными по величине.

Поскольку все это происходит во внешнем поле, распределение частиц в пространстве будет определяться при этом формулой Больцмана (7.25): $n = n_0 \exp(-\varepsilon_p/T)$, из которой следует, что

$$\frac{dn}{dx} = -\frac{n}{T} \frac{d\varepsilon_p}{dx} = \frac{n}{T} F,$$

где $F = -d\varepsilon_p/dx$ есть сила, действующая на частицу. Приравнявая теперь дрейфовый поток (9.19) диффузионному потоку $J = -DA \cdot dn/dx$ и используя полученное выражение для dn/dx , получим:

$$v_{др} = \frac{D}{T} F. \quad (9.20)$$

Таким образом, под действием поля частица дрейфует с постоянной скоростью, пропорциональной действующей силе. Как если бы на нее помимо внешней силы действовала равная по величине и противоположная по направлению сила трения, пропорциональная скорости. Коэффициент пропорциональности между скоростью дрейфа и силой называют *подвижностью*. Из формулы (9.20) видно, что между подвижностью b и коэффициентом диффузии D существует простая связь:

$$b = D/T. \quad (9.21)$$

Это соотношение, которое носит имя Эйнштейна, замечательно тем, что устанавливает связь между двумя совершенно различными по виду явлениями. Коэффициент диффузии характеризует *случайное* блуждание частиц, которое приводит, в частности, к флуктуациям плотности. Подвижность же характеризует их *регулярное* движение под действием внешней силы. На первый взгляд это обычное механическое движение.



Но оно сопровождается трением. В результате энергия этого упорядоченного движения, как говорят, *диссипирует*, т. е. превращается в энергию хаотического движения частиц.

Оказывается, таким образом, что диссипация энергии, а любой ее вид так и норовит перейти в тепло, тесно связана с наличием флуктуаций. Не было бы флуктуаций, исчезла бы и диссипация. Мир стал бы чисто механическим, в нем ничего бы не забывалось, и все было бы predetermined заранее. Данте пришлось, что тусклая надпись на воротах, ведущих в такой мир, кончается словами: «оставьте всякую надежду те, кто входит».

Задачи к главе 9

1. Оценить время, за которое газовая молекула доберется посредством диффузии от одного конца сосуда с линейными размерами порядка 10 см до другого.

Решение. Используя формулу (9.16) и выбирая $\Delta t \approx \tau \approx 10^{-10}$ с и $\sqrt{\langle s^2 \rangle} \approx \lambda \approx 10^{-5}$ см, получим $t \approx 10^2$ с.

2. Из формул (9.11), (9.14) и (9.15) следуют простые соотношения: $\chi = Dnc_v$, $\eta = D\rho$, где $\rho = mn$ — плотность газа. Пользуясь табличными данными, проверить, насколько хорошо выполняются эти соотношения.

3. В закрытой трубке, один конец которой поддерживается при температуре вдвое выше температуры второго конца, находится смесь легких и тяжелых молекул. Во сколько раз будет выше концентрация легких молекул у горячего конца?

Решение. Процесс термодиффузии будет продолжаться до тех пор, пока поток, определяемый формулой (9.12), не обратится в нуль. А для этого произведение $n\langle v \rangle$ должно перестать зависеть от x или, иными словами, от температуры. Поскольку $\langle v \rangle \propto \sqrt{T}$, то в трубке установится распределение плотности числа легких частиц $n \propto 1/\sqrt{T}$. А их концентрация $c = n/n_{\text{общ}}$ будет меняться вдоль трубки как \sqrt{T} , поскольку $n_{\text{общ}} \propto 1/T$. Таким образом, $c_1/c_2 = \sqrt{T_1/T_2} = 1,4$.

4. В условиях, когда нет конвекции, скорость испарения жидкости лимитируется скоростью диффузии ее паров. Учитывая это обстоятельство, оценить время, за которое испарится вода, заполняющая 1/3 стакана высотой $l = 10$ см. Стакан находится в помещении с относительной влажностью воздуха 70%. Плотность насыщенных паров воды при нормальных условиях $\rho_{\text{нас}} = 20$ г/м³.



Решение. Плотность числа молекул воды у поверхности жидкости, $n_{\text{нас}}$, определяется плотностью насыщенного пара. У верхнего же края стакана из-за конвективных потоков, «сдувающих» лишние молекулы воды, она будет определяться влажностью: $n_0 = 0,7n_{\text{нас}}$.

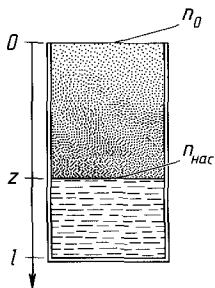


Рис. 9.10

Далее, в стационарных условиях, которые быстро установятся, поток молекул пара должен быть одинаков в любом сечении стакана. Поэтому будет постоянен и градиент плотности (рис. 9.10)

$$\frac{dn}{dz} = \frac{n_{\text{нас}} - n_0}{z} = \frac{0,3n_{\text{нас}}}{z}.$$

Таким образом, поток молекул воды в соответствии с (9.1) равен

$$J = -DA \cdot 0,3n_{\text{нас}}/z,$$

где A — площадь сечения стакана (знак «—» означает, что поток направлен против оси z).

Этот поток определяет убыль числа молекул жидкости N :

$$\frac{dN}{dt} = n_{\text{в}} \frac{dV}{dt} = -b_{\text{в}} A \frac{dz}{dt},$$

где $n_{\text{в}}$ — плотность числа частиц в воде, V — объем жидкости. Приравнявая dN/dt и J , получаем уравнение

$$n_{\text{в}} \frac{dz}{dt} = 0,3Dn_{\text{нас}}/z$$

или

$$z dz = 0,3d \frac{n_{\text{нас}}}{n_{\text{в}}} dt.$$

Интегрируя левую сторону по z в пределах от $2l/3$ до l , а правую — по t от 0 до t , получим

$$\frac{5}{18} l^2 = 0,3D \frac{n_{\text{нас}}}{n_{\text{в}}} t.$$

Отсюда

$$t \simeq \frac{l^2}{D} \frac{n_{\text{в}}}{n_{\text{нас}}}.$$

Для оценки коэффициента диффузии паров воды в воздухе воспользуемся формулой (9.11), взяв характерные значения $\lambda =$

$= 10^{-5}$ см и $\tau = 10^{-10}$ с. Получим $D = 0,3$ см²/с, что является типичной величиной для газов. Подставив это значение D , найдем

$$t = 1,5 \cdot 10^6 \text{ с} \approx 5 \text{ мес.}$$

5. Датчик *термопарного вакуумметра* использует для своей работы зависимость теплопроводности разреженного газа от давления. Он содержит нагреваемую током металлическую проволочку, температура которой определяется балансом между подводимой к проволочке мощностью и отводимым по газу теплом. Эта температура измеряется термопарным термометром, который служит, таким образом, индикатором давления. Оценить верхнюю границу давлений, которые можно хорошо измерять с помощью такого датчика, если характерный диаметр сосуда d , в котором он заключен, имеет порядок 1 см, а теплопроводность воздуха при нормальных условиях $\chi = 2,6 \cdot 10^{-2}$ Вт/(К·м). Относительная молярная масса воздуха $\mu = 29$.

Решение. По формуле (9.14) $\chi = \frac{1}{3} \frac{\bar{v} c_v}{\sigma}$. Для двухатомного газа $c_v = 5/2$, а средний модуль скорости можно оценить из соотношения $m\bar{v}^2 \approx m(v^2) = 3T$, что дает $\bar{v} \approx 5 \cdot 10^4$ см/с. Таким образом, для площади эффективного сечения получаем

$$\sigma = \frac{\bar{v} c_v}{3\chi} \approx \frac{5 \cdot 10^4 \cdot 2,5 \cdot 1,4 \cdot 10^{-23}}{3 \cdot 2,6 \cdot 10^{-2}} \approx 2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 = 2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2.$$

Вакуумметр будет хорошо работать, когда длина свободного пробега $l = 1/n\sigma \gtrsim d/2$. Отсюда получаем условие $n \lesssim 2/d\sigma = 10^{15}$ см⁻³. Учитывая, что плотность частиц в газе при нормальных условиях $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$ см⁻³, получаем

$$P \leq \frac{n}{n_0} \cdot 760 \text{ мм рт. ст.} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$$

6. Стирающее память случайное воздействие жидкой среды на движение больших посторонних молекул можно представлять как действие обычной силы трения, обусловленной вязкостью. Время корреляции есть интервал времени, за который исчезает любое направленное движение молекул. Его можно оценить как время, за которое сила трения меняет средний импульс частицы на величину порядка его самого: $F_{\text{тр}} \tau_c \approx \bar{p}$. Оценить из этих соображений величину τ_c для молекулы



молярной массы $\mu \approx 500$ и линейными размерами $a \approx 10 \text{ \AA}$, находящейся в воде. Вязкость воды $\eta = 10^{-2} \text{ г/(см}\cdot\text{с)}$. Для оценки силы трения считайте, что в движение частицы вовлекаются слои жидкости, находящиеся от нее на расстояниях порядка ее радиуса, а более далекие остаются неподвижными.

Решение. В соответствии с формулой (9.3), считая, что $dv/dx \approx v/a$ и $A \approx 4\pi a^2$, получаем:

$$F_{\text{тр}} \approx \eta(v/a)4\pi a^2.$$

Из условия $F_{\text{тр}} \tau_c \approx \mu \bar{v}$ получаем: $\tau_c = \mu/4\pi\eta a$. Подставляя числа, находим $\tau_c \approx 10^{-13} \text{ с}$.

7. При $T = 20^\circ\text{C}$ проводимость 15% раствора KCl в воде (15 г KCl на 100 г раствора) $\sigma = 0,2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Считая подвижности ионов K^+ и Cl^- одинаковыми, оценить из этих данных величину их коэффициента диффузии в воде. Относительная молярная масса KCl $\mu = 74,5$. Считайте, что удельный вес раствора близок к единице.

Решение. Под действием электрической силы eE , где e — заряд иона, E — напряженность электрического поля, ион получает дрейфовую скорость $v_{\text{др}} = beE$, где b — подвижность. Это приводит к среднему потоку ионов каждого сорта $J = nv_{\text{др}}A$, где n — их концентрация, A — площадь сечения. Учитывая, что в величину электрического тока I_e дают вклад оба сорта ионов, получаем

$$I_e = 2eJ = 2ne^2bEA.$$

С другой стороны, по определению проводимости, $I_e = \sigma EA$. Отсюда $\sigma = 2ne^2b$, т. е. $b = \sigma/2ne^2$, а $D = bT = \sigma T/2ne^2$. Считая, что $m = 15 \text{ г KCl}$ заключено в 100 см^3 раствора, оцениваем

$$n \approx 10^{-2} \frac{mN_A}{\mu} \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}.$$

Если T выразить в джоулях, для D получается правильная размерность:

$$[D] = \frac{\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{Дж}}{\text{см}^{-3}\cdot\text{Кл}^2} = \frac{\text{см}^2}{\text{с}},$$

так как

$$\frac{\text{Дж}}{\text{Ом}\cdot\text{Кл}^2} = \frac{\text{А}^2\cdot\text{Ом}\cdot\text{с}}{\text{Ом}\cdot\text{А}^2\cdot\text{с}^2} = \frac{1}{\text{с}}.$$

Подставляя числа, получаем

$$D \approx \frac{0,2 \cdot 4 \cdot 10^{-21}}{2 \cdot 10^{21} \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2} \approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}.$$

8. Состояние разомкнутого концентрационного элемента (см. § 5 гл. 5) можно рассматривать как стационарное состояние, в котором диффузионный поток ионов NO_3^- , текущий через пористую перегородку вследствие разницы концентраций этих ионов в двух половинах сосуда, уравнивается их дрейфовым потоком, возникающим под действием электрической силы eE . Пользуясь этими соображениями, вычислить величину эдс элемента.

Решение. Диффузионный ток в некотором сечении внутри перегородки

$$J = -\frac{dn}{dx} DA.$$

Дрейфовый ток

$$J = n v_{др} A = n b e E A = n e E \frac{D}{T} A.$$

Приравнивая эти токи, получаем

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n e E}{T} \quad \text{или} \quad \frac{dn}{n} = \frac{e}{T} E dx.$$

При интегрировании по толщине перегородки учтем, что $\int E dx = \mathcal{E}$ есть работа по перемещению единичного заряда из одной половины сосуда в другую, т. е. величина эдс. Таким образом,

$$\mathcal{E} = \frac{T}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}$$

в согласии с результатом задачи 2 гл. 5.

Эксклюзивный распространитель
книг Издательского Дома «Интеллект» —
книготорговая фирма «Физматкнига»

Заявки на книги присылайте по адресам:
fizmatkniga@mail.ru
solo@id-intellect.ru
тел. (495) 410-24-63
факс (495) 408-76-81

В заявке обязательно указывайте
свои реквизиты (для организаций) и почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте
<http://www.id-intellect.ru>

Игорь Фомич Щеголев

**ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ,
ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ**

Редактор — В. А. Овчинкин
Компьютерная верстка — И. С. Бабинская, М. Ю. Панов
Корректор — И. И. Никитина
Художник — С. Ю. Биричев
Ответственный за выпуск — Л. Ф. Соловейчик

Формат 60×90/16. Печать офсетная.
Гарнитура обыкновенная новая.
Печ. л. 13. Тираж 1500 экз. Заказ № 429
Бумага офсетная № 1, плотность 80 г/м²

Издательский Дом «Интеллект»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный,
Промышленный пр-д, д. 14,
тел. (495) 579-96-45

Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография № 1»
428019, г. Чебоксары, пр-т И. Яковлева, д. 15

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ
УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ ОСНОВ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И
ТЕРМОДИНАМИКИ



ЩЕГОЛЕВ ИГОРЬ ФОМИЧ
(1929 - 1995)

Выдающийся советский и российский физик-экспериментатор, академик РАН. Его главные научные достижения легли в основу нового раздела физики конденсированных сред. Исследования И. Ф. Щеголева привели к созданию новых классов веществ с необычными свойствами, открытию сверхпроводимости органических проводников и первых слоистых сверхпроводящих структур. И. Ф. Щеголев был одним из лучших лекторов кафедры общей физики МФТИ и базовой кафедры в ИФТ РАН

интернет-магазин
OZON.RU



34183597

ISBN 978-5-91559-006-8



9 785915 590068

www.id-intellect.ru