



Ярославский Государственный Педагогический Университет
им. К.Д. Ушинского

Учебник для вузов

С.Б. Московский

КУРС СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом по
специальностям педагогического образования в качестве
учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 032200 — физика*

**Москва
Фонд «Мир»
2005**

**Москва
Академический Проект
2005**

УДК 536
ББК 22.317
М 82

Рецензенты:

Кафедра физики Московского государственного открытого педагогического университета им. М.А. Шолохова;
А.И. Григорьев, доктор физико-математических наук, профессор

Московский С.Б.

М 82 Курс статистической физики и термодинамики: Учебник для вузов. — М.: Академический Проект: Фонд «Мир», 2005. — 320 с. — («*Gaudeamus*»).

ISBN 5-8291-0616-7 (Академический Проект)

ISBN 5-902357-33-0 (Фонд «Мир»)

Книга представляет собой учебник по разделу «Статистическая физика и термодинамика» курса теоретической физики для студентов физических факультетов классических и педагогических университетов. Изложенный материал удовлетворяет требованиям, предъявляемым Государственными стандартами высшего профессионального образования по физическим специальностям и направлениям. Может также использоваться в качестве учебного пособия студентами ряда технических специальностей.

УДК 536
ББК 22.317

ISBN 5-8291-0616-7
ISBN 5-902357-33-0

© Московский С.Б., 2005
© Академический Проект, 2005
© Фонд «Мир», 2005

■ Предисловие

Статистическая физика и термодинамика являются необходимыми элементами физического образования независимо от конкретной специализации. Несмотря на разнообразие учебной литературы и схем построения курсов статистической физики и термодинамики, к настоящему времени более или менее отчетливо выделяется инвариантная часть содержания учебного материала, которая нашла свое отражение в государственных образовательных стандартах.

Данная книга представляет собой второе издание учебника, вышедшего в 1998 г. в издательстве Ярославского государственного педагогического университета имени К.Д. Ушинского. По сравнению с первым изданием общая структура учебника не изменилась, исправлены замеченные опечатки, в отдельных параграфах сделаны дополнительные пояснения и уточнения, необходимость которых была продиктована практикой использования книги в учебном процессе.

В учебнике представлен несколько расширенный вариант курса статистической физики и термодинамики, читаемый автором более пятнадцати лет для студентов-физиков ЯГПУ им. К.Д. Ушинского. Главной целью учебника является формирование целостного представления о физических явлениях и законах в системах, содержащих большое количество микрочастиц, и их месте в общей физической картине мира. Это соответствует традиции мировоззренческой направленности университетского курса теоретической физики, предполагающей, что частные вопросы и практические приложения

теории могут быть рассмотрены в специальных курсах. Учебник ориентирован в основном на студентов университетов, однако хотелось бы надеяться, что он окажется полезен и для студентов технических вузов.

В основу изложения положен принцип рационального обоснования законов термодинамики и нахождения регулярными статистическими методами характеристических функций состояния (термодинамических потенциалов) для моделей ряда физических систем. Статистическая физика и термодинамика рассматриваются, таким образом, как неразделимые составные части единой теории поведения систем с большим количеством степеней свободы. Аналогичный подход принят во многих известных учебниках, в частности, в [1] и [2]. Он позволяет наглядно интерпретировать физический смысл термодинамических функций и законов термодинамики, а также установить границы их применимости. Предполагается, что к моменту изучения статистической физики и термодинамики студенты знакомы с классической и квантовой механикой в объеме университетских курсов.

Широко известно, что в аксиоматике и обосновании принципов статистической физики имеется определенная неясность. Различные авторы по-разному трактуют противоречия между статистическими и динамическими законами либо обходят их стороной. Внимание к этим вопросам в настоящей книге может показаться преувеличенным, однако я намеренно в нескольких местах возвращался к их обсуждению, подчеркивая, что непротиворечивое обоснование статистического метода с позиций классической механики вообще невозможно, так как предположение о случайном характере движения в системах с большим числом степеней свободы изначально противоречит классическому детерминизму. Более строгий подход к аксиоматике статистической физики возможен с квантовых позиций, но это с самого начала потребовало бы отказа от наглядных классических представлений.

Выражаю глубокую признательность Е.П. Штерну за помощь в техническом оформлении книги.

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

■ 1.1. Системы с большим числом частиц

Физическое описание явлений природы часто требует установления закономерностей поведения систем, содержащих огромное количество частиц. Так, в одном моле вещества содержится $6,022045 \cdot 10^{23}$ молекул (число *Авогадро*). При таком количестве физических объектов в системе совершенно нереально получать информацию о движении каждого из них.

В то же время представляется достаточно очевидным, что чем больше частиц в системе, тем меньше влияние каждой отдельной частицы на состояние системы в целом. Действительно, в результате столкновения пары молекул газа направления и величины их скоростей изменяются кардинально, тогда как состояние газа в целом может оставаться неизменным в течение длительного времени, несмотря на то, что даже в небольшом объеме за малый промежуток времени Δt происходит гигантское число актов столкновений.

Однако что мы должны понимать под состоянием системы частиц, если нет возможности описать движение каждой частицы в отдельности? В физике существуют методы решения задач и построения теорий, ставящие целью получение информации о системах с большим числом частиц как целостных физических объектах без детализации физического описания состояния и движения отдельных частиц. Такие методы называются *статистическими*.

Физические теории, ставящие задачу описания движения отдельных объектов во времени и пространстве, называются *динамическими*. В качестве изучаемых объектов в динамике обычно выступают отдельные частицы, системы с небольшим числом частиц, поля, макроскопические тела, внутренняя структура которых, если она рассматривается, также считается макроскопической. К динамическим теориям относятся, например, классическая и квантовая механика, электродинамика.

Стандартная постановка динамической задачи заключается в решении систем уравнений движения (в классической механике это могут быть уравнения второго закона Ньютона, уравнения Лагранжа, Гамильтона, в квантовой механике — уравнения Шредингера, Паули, Дирака, в электродинамике — уравнения Максвелла и т. д.) и нахождении динамических переменных (координат, скоростей, напряженностей полей) либо собственных функций и собственных значений операторов (в квантовых задачах), удовлетворяющих крайним (начальным, граничным) условиям.

Статистический метод, в отличие от динамического, ставит задачей описание состояния системы в целом. Для этого вводятся параметры, имеющие обычно смысл средних статистических значений функций, зависящих от большого количества динамических переменных. Для вычисления средних значений используется математический аппарат теории вероятностей.

Из сказанного можно сделать вывод о том, что *статистическая физика* является как бы надстройкой над динамикой, то есть статистические закономерности должны сводиться к механическим и электродинамическим, представленным в виде интегральных результатов по отношению к множеству возможностей динамического поведения системы с учетом их вероятностей.

Иными словами, статистическая физика, казалось бы, не должна давать принципиально новой информации по отношению к динамике, а лишь указывать методы получения сокращенной информации о сложных системах.

Однако данный вывод неверен. Уже на ранней стадии развития молекулярная (статистическая) физика,

построенная на основе классической механики, привела к следствиям, которые вошли в противоречие с последней, хотя в то же время объясняли термодинамические явления, наблюдаемые экспериментально. Данное обстоятельство привело к бурной дискуссии на рубеже XIX—XX вв., в которую было вовлечено множество выдающихся физиков и математиков того времени.

По мере дальнейшего изложения мы будем неоднократно возвращаться к противоречиям между выводами статистической теории и следствиями из механики. Однако с самого начала необходимо иметь в виду, что статистический (вероятностный) метод содержит в своей основе некоторые положения, принципиально противоречащие представлениям о природе, ограниченными рамками механики. Поэтому статистические закономерности поведения сложных систем, состоящих из большого количества микрочастиц, получаемые в теории и подтвержденные экспериментально, не сводятся к чисто механическим.

Термодинамика, наука, изучающая тепловые явления в сочетании с механическими, исторически развивалась параллельно с классической механикой. Первые попытки полного механического обоснования термодинамики, связанные с привнесением в нее атомно-молекулярной модели строения вещества, как раз и послужили в середине XIX в. началом развития статистической физики. Однако до прямого экспериментального доказательства существования молекул в *опытах Перрена (1908 г.)* молекулярная модель могла рассматриваться лишь как гипотеза.

Поэтому до начала XX в. строгая термодинамическая теория основывалась на аксиомах (началах), имевших прямое экспериментальное подтверждение, какие-либо конкретные модели микроструктуры вещества при этом не использовались. Она устанавливала соотношения между такими величинами, как энергия, энтропия и т.д., определяемыми абстрактно.

Термодинамика, построенная по такому принципу, называется *феноменологической* или *аксиоматической*. В построение феноменологической термодинамики большой вклад внесли работы *Майера, Карно, Кла-*

узиуса, Клапейрона, Гельмгольца, Джоуля, Томсона. Из многочисленных вариантов построения данной теории наиболее совершенной считается работа Каратеодори (1909 г.), которая по уровню математической строгости напоминает идеальную математическую теорию – геометрию Евклида.

В настоящее время феноменологическая термодинамика, как правило, специально не изучается, поскольку изложение термодинамики с позиций атомно-молекулярных представлений делает ее более наглядной. Тем не менее, при рассмотрении отдельных вопросов, например первого и второго начал термодинамики, полезно наряду со статистической трактовкой провести рассуждения с позиций феноменологии. Это, на наш взгляд, способствует более глубокому пониманию физического смысла изучаемых величин и соотношений между ними.

Статистической физикой в узком смысле принято называть область науки, в которой статистическими методами исследуется поведение систем, находящихся в состоянии *статистического равновесия*, то есть таком состоянии, которое при отсутствии внешних воздействий может сохраняться сколь угодно долго¹. В литературе наряду с термином "статистическое равновесие" используются также эквивалентные термины *термодинамическое равновесие* и *тепловое равновесие*.

Основы статистической физики были заложены в исследованиях Максвелла, Больцмана и Гиббса. Работы Гиббса, правда, стали известны в Европе лишь в 1902 г. (незадолго до его смерти), но предложенный им метод получил широкое распространение и вскоре стал основным в статистической механике.

Статистическая физика ставит целью обоснование начал термодинамики, раскрытие физического смысла термодинамических величин на микроскопическом уровне. Кроме того, она позволяет из различных модельных представлений о микроструктуре вещества вычислять термодинамические параметры (точнее, устанавливать между ними функциональную зависимость).

¹ Подробно понятие статистического равновесия будет рассмотрено в параграфе 1.5.

Термодинамику, построенную на основе статистической физики, иногда называют *статистической термодинамикой*.

Примечательно, что закономерности, устанавливаемые статистической физикой, часто оказываются общими для классического и квантового описания движения отдельных частиц.

Теория, изучающая неравновесные процессы, называется *кинетикой*. Классические задачи кинетики: диффузия, теплопроводность, электропроводность, химические реакции и т.д. — рассматривались и решались еще в XIX в., однако и в настоящее время кинетика и термодинамика неравновесных процессов продолжают интенсивно развиваться.

1.2. Микро- и макросостояния

В статистической физике, основанной на классической механике, удобно использовать уравнения движения в виде системы канонических уравнений Гамильтона:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad i = 1, 2, \dots, s. \quad (1.1)$$

Здесь $H = H(q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s)$ — функция Гамильтона или гамильтониан системы, $\{q_i, p_i\}$ — набор обобщенных координат и импульсов системы, s — количество степеней свободы.

Функция Гамильтона может также явно зависеть от времени t и *внешних параметров* — величин, характеризующих внешние по отношению к системе тела и поля. Для простоты будем пока рассматривать замкнутые системы. В этом случае гамильтониан зависит только от обобщенных координат и обобщенных импульсов.

Система линейных дифференциальных уравнений (1.1) имеет единственное решение, если заданы начальные условия — значения обобщенных координат и импульсов в определенный момент времени: $q_{0i} = q_i(t_0)$; $p_{0i} = p_i(t_0)$.

Отсюда следует, что механическое состояние системы с заданным гамильтонианом в произвольный момент

времени t полностью описывается мгновенным набором обобщенных координат и обобщенных импульсов $\{q_i, p_i\}$. Действительно, если момент t рассматривать как начальный, то дальнейшее движение системы определено однозначно.

Состояние механической системы с заданной функцией Гамильтона, описанное полным набором координат и импульсов $\{q_i, p_i\}$, называется *микросостоянием*.

Функция Гамильтона формально определена во всей области изменения обобщенных координат и импульсов. Она имеет смысл полной механической энергии системы E для микросостояний, допустимых уравнениями Гамильтона и начальными условиями.

Так, для замкнутых систем, согласно (1.1), имеем

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = \sum_{i=1}^s [-\dot{p}_i \dot{q}_i + \dot{q}_i \dot{p}_i] = 0, \quad (1.2)$$

то есть функция Гамильтона является интегралом движения. Если теперь обозначить ее значение в начальный момент времени как E , то в соответствии с (1.2) она будет иметь смысл полной механической энергии лишь для таких $\{q_i, p_i\}$, когда ее значение остается равным E , хотя формально $H = H(q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s)$ определена и для других значений координат и импульсов.

Для удобства математического описания классических систем вводится так называемое *фазовое пространство* (или Γ -пространство) – евклидово пространство $2s$ измерений, ортогональными координатами которого являются обобщенные координаты и импульсы системы $\{q_i, p_i\}$. Микросостоянию системы соответствует точка фазового пространства – *фазовая точка*. Координаты и импульсы с течением времени изменяются: $q_i = q_i(t)$, $p_i = p_i(t)$, и фазовая точка перемещается, образуя *фазовую траекторию*. Из единственности решения (1.1) следует, что через заданную фазовую точку может проходить единственная фазовая траектория, то есть фазовая траектория не может самопересекаться, хотя может быть замкнутой.

Координатное подпространство фазового пространства иногда называют *конфигурационным пространством*

ством, импульсное подпространство – пространством импульсов.

Полный набор координат и импульсов мы будем в дальнейшем обозначать сокращенно, опуская индексы: $\{q, p\}$, и называть их, также для сокращения, *динамическими, каноническими или фазовыми переменными*.

Физические величины, зависящие от набора фазовых переменных системы, будем называть *функциями микросостояния*. К ним относится, например, функция Гамильтона. Произвольную функцию микросостояния будем обозначать $f(q, p)$.

В общем случае функция микросостояния может явно зависеть от времени. В дальнейшем нам понадобится выражение для полной производной $f(q, p, t)$ по времени:

$$\begin{aligned} \frac{df(q, p, t)}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} + [H, f]. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Здесь учтены уравнения Гамильтона (1.1) и использовано обозначение скобки Пуассона:

$$[H, f] \equiv \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right). \quad (1.4)$$

Под *микросостоянием квантовой системы* с малым числом частиц (например, атома водорода) понимается *квантовое состояние*, описанное волновой функцией $\psi(q, t)$ (q – сокращенное обозначение совокупности всех координат, t – время). Данную функцию можно разложить по полному набору ортонормированных функций $\varphi_k(q)$:

$$\psi(q, t) = \sum_k a_k(t) \varphi_k(q),$$

например, по собственным функциям оператора Гамильтона. Индекс k обозначает совокупность всех квантовых чисел. Энергию, соответствующую k -му состоянию, будем обозначать E_k .

Для систем с большим числом частиц увеличивается количество квантовых чисел, характеризующих k -е состояние. Вследствие этого увеличивается и количество состояний. Энергетический спектр системы становится чрезвычайно густым, а интервал энергии между близкими состояниями оказывается настолько малым, что *соотношение неопределенностей* ($\Delta E \Delta t \geq h$) не позволяет говорить о реализации конкретного стационарного состояния в заданный промежуток времени.

Задача о микроскопическом описании состояния системы в классическом случае заключается в решении системы уравнений Гамильтона (1.1) и подстановке в общее решение полного набора начальных условий. В квантовом случае необходимо решить *уравнение Шредингера* и выбрать удовлетворяющий условиям задачи набор квантовых чисел. Принципиально решение таких задач существует, однако для систем с большим числом частиц оно практически неосуществимо по причине их чрезвычайной сложности и невозможности получения информации о системе, необходимой для задания всех начальных условий либо определения всего набора квантовых чисел. Кроме того, если для классической системы в каждый момент времени реализуется определенное микросостояние, то для квантовой системы сам факт реализации определенного состояния, описываемого волновой функцией, лишен смысла из-за квантовой неопределенности.

С другой стороны, полная информация о микросостояниях для сложных систем является явно избыточной. Статистическая физика устанавливает распределение вероятностей между микросостояниями и указывает способы усреднения функций микросостояния по данным распределениям. Эти усредненные значения характеризуют состояние макроскопической системы в целом и не зависят от того, в каком из микросостояний она в данный момент находится. Они задают, таким образом, *макросостояние системы* и называются *параметрами макросостояния* или *макропараметрами*.

Макросостояние полностью описывается несколькими независимыми макропараметрами, остальные параметры могут быть выражены как их функции. Поэтому параметры макросостояния называют также *функциями макросостояния* или просто *функциями состояния*.

Из сказанного выше ясно, что макросостояние также определено, когда задано распределение вероятностей между микросостояниями, поскольку в этом случае макропараметры можно получить усреднением соответствующих функций микросостояния. В этом смысле иногда говорят, что макросостояние построено на множестве микросостояний (с заданным распределением вероятностей). С другой стороны, одни и те же микросостояния могут реализовываться в разных макросостояниях с различными вероятностями.

Заметим, что для макроскопических квантовых систем введение вероятности микросостояния имеет условный характер, поскольку об обнаружении такой системы в конкретном микросостоянии вообще говорить нельзя. Отсюда можно заключить, что необходимость перехода от микроскопического описания квантовой системы с большим числом частиц к макроскопическому заложена в самой основе квантовой механики (подробнее см. параграф 1.8).

Реальные значения физических величин с точки зрения статистической физики могут незначительно отклоняться от своих средних значений. Вероятность этих отклонений (*флуктуаций*), как мы выясним в дальнейшем, быстро уменьшается с их ростом. Относительные флуктуации (отношения средних квадратичных флуктуаций к средним значениям соответствующих величин, см. ниже (1.41–1.42)) уменьшаются с ростом размера системы (количества частиц в ней).

Приближение, в котором пренебрегают флуктуациями, соответствует переходу к термодинамике. В этом приближении статистические макропараметры приобретают смысл термодинамических параметров (функций состояния).

1.3. Вероятность и функция распределения в классической статистике

Выделим в фазовом пространстве бесконечно малую область в форме параллелепипеда, прилегающего к точке (q, p) и ограниченного приращениями фазовых переменных dq_i, dp_i . Объем данной области определяется как произведение всех dq_i, dp_i :

$$dq dp \equiv \prod_{i=1}^s dq_i dp_i, \quad (1.5)$$

где s – количество степеней свободы. Объем в фазовом пространстве будем называть *фазовым объемом*.

Произведение канонически сопряженных обобщенных координаты и импульса имеет размерность действия (Дж·с), поэтому размерность фазового объема – (Дж·с)^s. В дальнейшем нам будет удобнее пользоваться безразмерным фазовым объемом $d\Gamma$:

$$d\Gamma = \frac{dq dp}{h^s} = \frac{1}{h^s} \prod_{i=1}^s dq_i dp_i, \quad (1.6)$$

где h – постоянная с размерностью действия. В качестве этой постоянной по причине, которая выяснится ниже, удобно взять *постоянную Планка*.

Фазовый объем конечной области определяется интегрированием (1.6) в пределах границ данной области:

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int \frac{dq dp}{h^s}. \quad (1.7)$$

Вероятность нахождения классической системы (описываемой уравнениями (1.1)) в одном из микросостояний, принадлежащих элементу объема $d\Gamma$, можно определить двумя способами.

1. Фазовая точка, изображающая микросостояние системы, двигаясь вдоль фазовой траектории, в течение промежутка времени t может один или несколько раз проходить сквозь интересующую нас область объемом $d\Gamma$. Обозначим суммарное время нахождения изображающей точки в данной области через dt . Вероятность

обнаружить изображающую точку в $d\Gamma$ определяется отношением

$$dw = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dt}{t} \quad (1.8)$$

в пределе бесконечного времени наблюдения.

2. Рассмотрим большую (в пределе бесконечную) совокупность тождественных систем, то есть систем с одинаковым гамильтонианом. Если в начальный момент времени эти системы находятся в различных микросостояниях, то в фазовом пространстве они изображаются различными точками. В дальнейшем эти точки двигаются по своим фазовым траекториям (точнее, различным участкам одной и той же траектории) наподобие многомерного газа (или жидкости). Такая совокупность тождественных систем называется *статистическим ансамблем*, а отдельные системы – *элементами ансамбля*. Иногда статистический ансамбль связывают с именем *Гиббса*, который впервые ввел это понятие.

Вероятность микросостояний в объеме $d\Gamma$ определяется отношением количества элементов ансамбля dN в этом объеме к полному числу элементов ансамбля N :

$$dw = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{dN}{N} . \quad (1.9)$$

Очевидно, что в обоих случаях справедливо условие нормировки

$$\int_{\Gamma} dw(q, p) = 1 . \quad (1.10)$$

Вероятность $dw(q, p)$ пропорциональна величине фазового объема $d\Gamma$, для которого она определена, однако коэффициент пропорциональности зависит от (q, p) :

$$dw(q, p) = \rho(q, p) d\Gamma . \quad (1.11)$$

Функцию $\rho(q, p)$, имеющую смысл плотности вероятности, будем называть *функцией распределения*. Она является функцией микросостояния, но ее задание определяет макросостояние системы, так как позволяет вычислить средние значения физических величин $f(q, p)$:

$$\bar{f} = \int_{\Gamma} f(q, p) \rho(q, p) d\Gamma . \quad (1.12)$$

В общем случае функция распределения явно зависит от времени: $\rho = \rho(q, p, t)$.

Вероятности, определенные двумя способами ((1.8) и (1.9)), вообще говоря, не совпадают. В этом можно убедиться из следующих соображений. Вероятность (1.9) можно задать произвольно, распределив по своему усмотрению элементы ансамбля в фазовом пространстве. В дальнейшем их изображающие точки будут двигаться в соответствии с уравнениями (1.1), и их количество в любом выделенном элементе фазового объема может изменяться, что, согласно (1.9) и (1.11), приведет к зависимости вероятности и функции распределения от времени. Что касается вероятности (1.8), то она по определению не зависит от времени.

Усреднение физических величин с использованием понятия вероятности (1.8) эквивалентно усреднению по времени:

$$\bar{f}_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt, \quad (1.13)$$

которое осуществляется на практике всеми физическими приборами в процессе измерения. Понятие вероятности (1.9) и производимое с ее помощью усреднение основываются на теоретических представлениях о движении классического ансамбля. Соответствие статистической теории и эксперимента зависит, таким образом, от соотношения вероятностей (1.8) и (1.9).

Приведем предварительные соображения по данному вопросу (более строго он будет рассмотрен в следующем параграфе). Пусть заданный произвольно статистический ансамбль в течение некоторого (достаточно продолжительного) времени предоставлен сам себе. При этом каждый из элементов ансамбля будет проводить больше времени в тех областях Γ -пространства, где больше вероятность (1.8). Тогда в конце концов установится такое распределение, при котором количество элементов ансамбля в заданной фазовой области пропорционально вероятности обнаружения в этой области произвольного элемента ансамбля, определенной при помощи (1.8). Такое распределение уже не будет изменяться со временем.

Для установившегося распределения вероятности (1.8) и (1.9) будут пропорциональны, а с учетом общей нормировки (1.10) – равны.

Таким образом, мы пришли к выводу о том, что для равенства (1.8) и (1.9) необходимо, чтобы произвольно заданный ансамбль был предоставлен сам себе в течение определенного времени – до установления стационарного распределения.

Здесь, однако, важно уточнить, что значит "статистический ансамбль предоставлен сам себе". Если функция Гамильтона зависит от времени явно, либо через какие-то переменные, кроме $\{q, p\}$, то при прохождении фазовой траектории через заданную точку дальнейший ее ход может быть различным в зависимости от того, в какой момент времени это происходит. Это эквивалентно переменному внешнему воздействию на движение ансамбля. В таком случае нельзя считать статистический ансамбль предоставленным самому себе. То есть приведенные выше рассуждения, вообще говоря, справедливы лишь для замкнутых систем, когда гамильтониан зависит только от фазовых переменных, либо для случаев, когда его значение в любой заданной фазовой точке меняется во времени достаточно медленно, так чтобы время установления стационарного распределения было намного меньше времени существенного изменения гамильтониана.

Математически строгий подход к статистическому описанию классических систем требует, чтобы функция $\rho(q, p)$ была непрерывной в фазовом пространстве или, по крайней мере, в его подпространстве, определенном условиями, наложенными на систему (например, условием постоянства полной энергии). В противном случае интегральные выражения типа (1.12) теряют смысл.

Это условие означает, что бесконечно близким микросостояниям, доступным для движения системы (в частности для замкнутых систем – бесконечно близким состояниям с одинаковой энергией), должны соответствовать бесконечно близкие значения функции $\rho(q, p)$. Это будет выполняться, если фазовая траектория проходит через все точки фазового пространства. Иначе

говоря, для заданной системы существует единственная фазовая траектория, так как если она проходит через все точки Γ -пространства, то любая из них может рассматриваться в качестве начальной.

Последнее утверждение называется *эргодической гипотезой*. Только в случае ее выполнения можно говорить о том, что в рамках классической механики допускается построение статистической теории на основе введенной выше функции распределения. Однако в 1913 году Розенталь и Планчерель строго доказали, что эргодическая гипотеза неверна. Этот факт увенчал многолетнюю дискуссию, в ходе которой приводилось множество соображений, указывающих на противоречие статистической теории и классической механики (см. [2, § 2, гл. II; § 1 и § 3, гл. XI]). В то же время, как мы увидим в дальнейшем, статистическая физика позволяет обосновать законы термодинамики, имеющие надежное экспериментальное подтверждение.

По-видимому, единственным способом разрешения данного противоречия является признание того, что статистическая физика, формально использующая непрерывную функцию распределения, выходит за рамки механики, сохраняя для наглядности ее модельные представления о движении гамильтоновых систем. В этой связи иногда используется термин "*априорная вероятность*", который подчеркивает формальный характер понятий вероятности и функции распределения, не допускающий строгой трактовки с точки зрения классической механики.

При описании микросостояний классических систем мы будем использовать в основном понятие Γ -пространства. Однако иногда вводится так называемое μ -пространство — фазовое пространство одной частицы. В простейшем случае одноатомных молекул μ -пространство имеет шесть измерений. По традиции, восходящей к работам Максвелла и Больцмана, вместо импульсов в μ -пространстве обычно используются скорости. Одночастичная функция распределения в μ -пространстве обозначается как

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z),$$

элемент объема —

$$dr dv = dx dy dz dv_x dv_y dv_z .$$

Микросостояние системы из N частиц изображается в μ -пространстве N фазовыми точками. Если частицы в системе одинаковы и их движение независимо друг от друга, каждая частица может рассматриваться как элемент статистического ансамбля, то есть в определенном смысле как статистическая система.

Для системы, состоящей из N одинаковых частиц, необходимо уточнить понятие микросостояния. Помеж местами любые две частицы такой системы (имеется в виду обмен как координатами, так и импульсами) и сравним микросостояния системы до и после обмена. Тождественная неразличимость микрочастиц приводит к тому, что новое микросостояние не будет отличаться от прежнего. Однако им будут соответствовать две различные точки фазового пространства.

Как известно, в системе из N частиц существует $N!$ различных перестановок. То есть каждому микросостоянию системы в фазовом пространстве соответствует $N!$ различных фазовых точек, отличающихся перестановками частиц (физически эквивалентных микросостояний). С учетом этого в выражениях типа (1.10), (1.12) интегрирование, вообще говоря, нужно проводить только по физически различным микросостояниям. Обычно поступают иначе. Интегрирование проводится по всему Γ -пространству, а результат делится на $N!$.

В большинстве случаев учет неразличимости микрочастиц при статистическом усреднении неважен. Так, если ввести в (1.10) множитель $1/N!$, то это будет эквивалентно увеличению $\rho(q, p)$ в $N!$ раз, но использование такой функции распределения в (1.12) с последующим делением на $N!$ ничего не изменит. Поэтому мы в дальнейшем не будем осуществлять деление на $N!$ при интегрировании по фазовому пространству за исключением случаев, когда это будет особо оговорено.

1.4. Теорема Лувилля

В механике сплошной среды используется уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (1.14)$$

Здесь $\rho = \rho(x, y, z, t)$ — плотность вещества в точке с координатами x, y, z в момент времени t , а $\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t)$ — поле скоростей.

Если проинтегрировать (1.14) по объему V некоторой области и учесть теорему Гаусса:

$$\int_V \operatorname{div} \mathbf{A} dV = \oint_S A_n dS$$

(A_n — проекция вектора \mathbf{A} на внешнюю нормаль к элементу поверхности dS ; интеграл в правой части берется по поверхности области и называется потоком вектора \mathbf{A} через поверхность S), то получим

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \oint_S (\rho \mathbf{v})_n dS.$$

Здесь левая часть выражает скорость приращения массы в объеме V , а правая — массу вещества, втекающего в единицу времени через поверхность S , то есть (1.14) представляет собой закон сохранения массы в дифференциальной форме.

Статистический ансамбль в фазовом пространстве можно рассматривать как $2s$ -мерную фазовую жидкость. Для нее должен иметь место закон сохранения "вещества", аналогичный (1.14):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{Div}(\rho \mathbf{V}_\Phi) = 0. \quad (1.15)$$

Здесь $\rho = \rho(q, p, t)$ — функция распределения, в общем случае явно зависящая от времени, \mathbf{V}_Φ — так называемая фазовая скорость — $2s$ -мерный вектор, составляющими которого являются производные по времени обобщенных координат и обобщенных импульсов:

$\mathbf{V}_\Phi \equiv \{\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_s\}$, Div – $2s$ -мерный оператор дивергенции:

$$\begin{aligned} \text{Div}(\rho \mathbf{V}_\Phi) &= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Далее заметим, что с учетом (1.1), (1.3) и (1.4)

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) &= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = \\ &= [H, \rho] = \frac{d\rho}{dt} - \frac{\partial \rho}{\partial t}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где $[H, \rho]$ – скобка Пуассона.

По определению $2s$ -мерной дивергенции

$$\sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \text{Div} \mathbf{V}_\Phi. \quad (1.18)$$

Подставляя (1.16) с учетом (1.17) и (1.18) в уравнение неразрывности (1.15), приводим его к виду

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \text{Div} \mathbf{V}_\Phi = 0. \quad (1.19)$$

Полная или субстанциальная производная $d\rho/dt$ имеет смысл скорости изменения плотности вероятности в точке фазового пространства, движущейся вместе с фазовой точкой.

Дивергенцию фазовой скорости (1.18) можно вычислить, пользуясь уравнениями Гамильтона (1.1):

$$\begin{aligned} \text{Div} \mathbf{V}_\Phi &= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Учитывая последнее равенство в (1.19), приходим к выводу, что

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (1.21)$$

Полученные результаты, являющиеся прямым следствием уравнений Гамильтона, приводят к *теореме Лиувилля*, которая имеет несколько эквивалентных формулировок.

1. Функция распределения постоянна вдоль фазовой траектории (см. (1.21)). Подчеркнем, что таким свойством обладает даже явно зависящая от времени функция распределения. В механике функции фазовых переменных, сохраняющие свое значение, называют интегралами движения.

2. Дивергенция фазовой скорости равна нулю (см. (1.20)). Это утверждение выражает свойство несжимаемости фазовой жидкости в дифференциальной форме. Действительно, интегрируя $\text{Div} \mathbf{V}_\Phi$ по объему любой замкнутой области $\Delta\Gamma$ и используя теорему Гаусса, получим равенство нулю потока фазовой скорости через поверхность области:

$$\int_{\Delta\Gamma} \text{Div} \mathbf{V}_\Phi dq dp = \oint_{\sigma} (V_\Phi)_n d\sigma = 0 \quad (1.22)$$

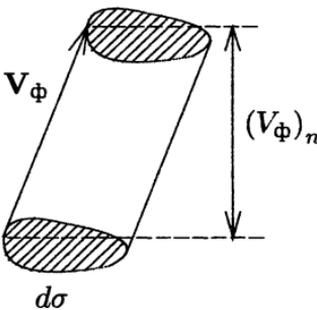


Рис. 1.4.1

(σ — площадь поверхности области объемом $\Delta\Gamma$). Величина $(V_\Phi)_n d\sigma$ имеет смысл объема бесконечно малого цилиндра сечением $d\sigma$, занимаемого элементами ансамбля, вышедшими из области $\Delta\Gamma$ в единицу времени через участок поверхности $d\sigma$ (рис. 1.4.1).

Сумма объемов таких элементарных цилиндров, взятая по всей поверхности

σ , может пониматься как скорость изменения величины объема, занимаемого фиксированной группой "частиц"

фазовой жидкости. Согласно (1.22), она равна нулю, что и означает несжимаемость.

Заметим, что равенство фазовых объемов, занимаемых вошедшими и вышедшими через поверхность выделенного в Γ -пространстве объема элементами ансамбля, не эквивалентно равенству количества вошедших и вышедших фазовых "частиц". Для последнего требовалось бы обращение в нуль дивергенции произведения $\rho \mathbf{V}_\phi$, то есть, согласно (1.15), отсутствие явной зависимости функции распределения от времени.

3. Фазовый объем $\Delta\Gamma$, содержащий заданное число элементов ансамбля ΔN , в процессе движения их вдоль фазовой траектории сохраняет свою величину (хотя может изменять форму). Данное утверждение, согласно сказанному выше, непосредственно вытекает из (1.22) и выражает свойство несжимаемости фазовой жидкости в интегральной форме.

Другой способ доказательства постоянства объема $\Delta\Gamma$ при его движении вдоль фазовой траектории приведен в [5, § 2, гл. 1, ч. II] и [2, Прил. 2].

4. Из (1.17) и (1.21) следует, что

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[H, \rho] , \quad (1.23)$$

то есть если скобка Пуассона функции распределения и гамильтониана равна нулю, то функция распределения стационарна (не зависит явно от времени).

Для дальнейшего использования нам удобнее сформулировать данное условие иначе: функция $\rho(q, p)$ стационарна, если зависит от фазовых переменных только через интегралы движения, не содержащие явной зависимости от времени:

$$\rho = \rho(C_1(q, p), C_2(q, p), \dots, C_n(q, p)) , \quad (1.24)$$

причем

$$\frac{dC_k}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial C_k}{\partial t} = 0 . \quad (1.25)$$

Убедимся, что при условиях (1.24) и (1.25) скобка Пуассона функций H и ρ равна нулю:

$$\begin{aligned} [H, \rho] &= \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^s \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial C_k} \frac{\partial C_k}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial C_k} \frac{\partial C_k}{\partial p_i} \right) = \\ &= \sum_{k=1}^n \frac{\partial \rho}{\partial C_k} [H, C_k] . \end{aligned}$$

Но, согласно (1.25) и (1.3), все скобки Пуассона $[H, C_k]$ равны нулю, то есть функция $\rho(q, p)$ стационарна.

Условие стационарности функции распределения можно рассматривать как одну из формулировок теоремы Лиувилля.

В предыдущем параграфе говорилось, что среднее значение функции микросостояния по времени (1.13) и среднее по ансамблю (1.12) совпадают для стационарных распределений. Теорема Лиувилля позволяет доказать это утверждение.

Для стационарного распределения очевидно, что среднее статистическое значение функции $f(q, p)$ (1.12) не зависит от времени. Тогда его усреднение по формуле (1.13) ничего не меняет:

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \bar{f} dt . \quad (1.26)$$

Подставляя (1.12) в (1.26), получим

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int_{\Gamma} f(q, p) \rho(q, p) d\Gamma dt . \quad (1.27)$$

Согласно теореме Лиувилля (принципу сохранения фазового объема и (1.21)), произведение $\rho(q, p) d\Gamma$ не зависит от времени. Поэтому выражение (1.27) можно переписать в виде

$$\bar{f} = \int_{\Gamma} \rho(q, p) \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(q(t), p(t)) dt \right] d\Gamma ,$$

где выражение в квадратных скобках есть не что иное, как \bar{f}_T (см. (1.13)), которое, в свою очередь, не зависит от фазовых переменных и может быть вынесено за знак интеграла:

$$\bar{f} = \bar{f}_T \int_{\Gamma} \rho(q, p) d\Gamma = \bar{f}_T, \quad (1.28)$$

так как интеграл, согласно условию нормировки (1.10), равен единице. То есть равенство среднего по времени и среднего по ансамблю для стационарного распределения доказано.

1.5. Равновесные и неравновесные макросостояния

Для замкнутых систем произвольное распределение $\rho(q, p, t)$ с течением времени стремится к стационарному (см. параграф (1.3), с. 16). Макросостояние замкнутой системы, соответствующее стационарному распределению, называется *равновесным*. Такое состояние в замкнутой системе может сохраняться сколь угодно долго.

Понятие *статистического (термодинамического) равновесия* имеет чрезвычайно важное значение для обоснования статистического метода. Как было показано в предыдущем параграфе, при стационарном распределении среднее значение функции по времени совпадает с ее средним статистическим. Кроме того, в дальнейшем (см. параграф 1.7) будет показано, что для равновесных состояний можно построить статистическое распределение по энергиям.

Для стационарной функции распределения количество элементов ансамбля в любой выделенной (неподвижной) области фазового пространства остается приблизительно постоянным, то есть, число элементов ансамбля, покинувших данную область, примерно равно числу вошедших в эту область элементов ансамбля в любой промежуток времени.

При стационарном распределении изображающая точка произвольного элемента ансамбля большую часть времени проводит в областях фазового пространства с

высокой плотностью фазовой жидкости, дающих наибольший вклад при статистическом усреднении физической величины (см. (1.12)). Поэтому мгновенные значения функции микросостояния $f(q, p)$ с большой вероятностью принимают значения, близкие к статистическому среднему. Чем больше отклонения от статистического среднего, тем меньше их вероятность. Относительные отклонения от средних значений (относительные флуктуации), как будет показано ниже, уменьшаются с ростом размеров системы.

Если в результате внешнего воздействия система выведена из состояния равновесия и предоставлена сама себе, то с течением времени она возвращается к равновесию. При этом скорость уменьшения отклонения произвольной функции $f(q, p)$ от равновесного значения пропорциональна величине отклонения (с точностью до флуктуаций):

$$\frac{df}{dt} = -\alpha (f - \bar{f}) . \quad (1.29)$$

Интегрируя (1.29), получим

$$\Delta f = f - \bar{f} = (f_0 - \bar{f}) e^{-\frac{t}{\tau}} , \quad (1.30)$$

где $\tau \equiv 1/\alpha$ – время релаксации.

Реальный процесс перехода в равновесное состояние (процесс релаксации) имеет более сложный характер. В частности, время релаксации может быть разным для разных частей системы и разных физических величин. Простейшее описание временной эволюции системы при переходе к равновесию (1.30) называется приближением времени релаксации.

■ 1.6. Квазизамкнутые подсистемы

Понятие о замкнутой системе, то есть системе, полностью изолированной от окружающей среды, является идеализацией. На практике все физические системы так или иначе взаимодействуют с внешними объектами. Кроме того, часто интерес представляет именно исследование системы при заданном внешнем воздействии.

Незамкнутую систему будем рассматривать как часть более крупной системы, которую всегда можно считать замкнутой. Гамильтониан и функция распределения незамкнутой системы в общем случае должны зависеть как от ее собственных фазовых переменных, так и от координат и импульсов внешних по отношению к рассматриваемой системе частиц¹. Зависимость от фазовых переменных окружающей среды можно заменить на явную зависимость от времени. Таким образом, функция распределения и гамильтониан незамкнутой системы в общем случае будут нестационарными. Рассмотрим условия, при которых их можно считать стационарными (или квазистационарными).

Во взаимодействии с внешними объектами принимает участие относительно небольшое количество частиц макроскопической системы, расположенных в приповерхностной области. По этой причине в большинстве случаев порции энергии, которыми система обменивается с окружающей средой в состоянии равновесия, можно считать малыми по сравнению с энергией самой системы:

$$\Delta E \ll E . \quad (1.31)$$

Подсистемы, удовлетворяющие приближению (1.31), называются *квазизамкнутыми*. Относительно слабое взаимодействие с другими частями системы позволяет считать вероятности микросостояний квазизамкнутой подсистемы не зависящими от микросостояний других подсистем (*статистическая независимость*).

Рассмотрим две квазизамкнутые подсистемы. Пусть dw_1 и dw_2 вероятности микросостояний первой и второй подсистем, относящиеся к элементам их фазовых объемов $d\Gamma_1$ и $d\Gamma_2$. Тогда статистическая независимость означает, что вероятность микросостояний объединенной системы в элементе ее фазового объема $d\Gamma_{12} = d\Gamma_1 d\Gamma_2$ равна произведению вероятностей dw_1 и dw_2 :

$$dw_{12} = dw_1 dw_2 . \quad (1.32)$$

¹ При этом гамильтониан и функция распределения, вообще говоря, теряют первоначальный смысл, так как перестают быть функциями микросостояния системы, к которой относятся.

Для функций распределения отсюда получаем

$$\rho_{12}(q_1, p_1, q_2, p_2) d\Gamma_{12} = \rho_1(q_1, p_1) \rho_2(q_2, p_2) d\Gamma_1 d\Gamma_2 ,$$

или

$$\rho_{12} = \rho_1 \rho_2 , \quad (1.33)$$

то есть функции распределения квазизамкнутых подсистем перемножаются. То же справедливо, очевидно, и для любого количества подсистем.

Функция распределения любой из подсистем может быть получена интегрированием функции распределения объединенной системы по всем микросостояниям другой подсистемы:

$$\rho_1(q_1, p_1) = \int_{\Gamma_2} \rho_{12}(q_1, p_1, q_2, p_2) d\Gamma_2 . \quad (1.34)$$

Чтобы убедиться в справедливости данного равенства, достаточно подставить функцию ρ_{12} в виде произведения (1.33) и принять во внимание условие нормировки (1.10).

Учет влияния окружающей среды на квазизамкнутую систему можно свести к зависимости ее функции распределения от макропараметров, характеризующих внешние объекты (*внешних параметров*). Это видно, например, из (1.34). Действительно, после интегрирования по микросостояниям внешних подсистем информация о них сохраняется в виде некоторых усредненных функций состояния.

Внешние параметры λ_k могут быть переменными величинами, но если они изменяются медленно по отношению к временам релаксации в подсистеме:

$$\frac{d\lambda_k}{dt} \ll \frac{\lambda_k}{\tau} , \quad (1.35)$$

то функция распределения близка к стационарной в том смысле, что в течение промежутков времени, достаточно малых с точки зрения изменения внешних параметров, но достаточно больших с точки зрения времен релаксации, для нее с высокой точностью выполняется равенство среднего статистического и среднего по

времени (1.28), и при этом она может быть представлена как функция стационарных интегралов движения (1.24).

Таким образом, приближение квазизамкнутости (1.31) позволяет распространить понятие статистического равновесия, введенное в предыдущем параграфе для замкнутых систем, на более широкий круг систем, находящихся в квазистационарных внешних условиях. Процессы, протекающие при выполнении критерия (1.35), называются *квазистатическими*.

Для функции Гамильтона квазизамкнутой системы также можно заменить зависимость от фазовых переменных внешних подсистем на зависимость от макроскопических внешних параметров. При медленном изменении последних, если действует критерий (1.35), энергия системы также меняется медленно:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_k \frac{dE}{d\lambda_k} \frac{d\lambda_k}{dt} \ll \sum_k \frac{dE}{d\lambda_k} \frac{\lambda_k}{\tau}, \quad (1.36)$$

и в течение небольших промежутков времени ее можно считать интегралом движения. Напомним, что равенство нулю вклада в производную (1.36) от внутренних фазовых переменных является прямым следствием уравнений Гамильтона (см. (1.2)). Слабо зависящие от времени величины, которые фактически сохраняют значение в масштабах времен релаксации, иногда называют *квазиинтегралами движения*.

При пренебрежении вкладом взаимодействия подсистем энергия оказывается аддитивным квазиинтегралом движения, то есть ее значение для системы равно сумме значений для макроскопических частей. Подчеркнем, что свойство аддитивности имеет место для энергии лишь в приближении квазизамкнутости (1.31).

Приближение квазизамкнутости позволяет также ввести понятие о *неполном равновесии* системы, то есть о таком состоянии, когда неравновесная в целом система может быть разбита на равновесные квазизамкнутые подсистемы.

При выполнении условия (1.35) распределения подсистем в результате взаимодействия с внешней средой

меняются настолько медленно, что в течение промежутков времени, достаточно больших по сравнению с временами релаксации, функции распределения можно считать квазистационарными, а подсистемы равновесными. Однако именно это взаимодействие, слабое с точки зрения равновесия отдельных подсистем, в конце концов приводит к установлению полного равновесия.

Например, контактирующие тела с различными температурами представляют собой систему с неполным равновесием. После выравнивания температур в процессе теплообмена система переходит в полное равновесие, вместе с тем в промежуточных состояниях могут считаться равновесными отдельные макроскопические части системы с медленно меняющимися температурами.

Другой пример – среда (газ, жидкость, твердое тело), в которой распространяется звуковая волна. При этом различные макроскопические области среды будут характеризоваться разными величинами плотности вещества и, как следствие, давления, но после затухания волны плотности выравниваются и наступает полное равновесие.

Пусть $f_1(q_1, p_1)$ и $f_2(q_2, p_2)$ – две функции микросостояния, относящиеся к разным квазизамкнутым подсистемам. Из статистической независимости непосредственно следует, что среднее значение произведения функций $\overline{f_1 f_2}$ равно произведению средних:

$$\begin{aligned} \overline{f_1 f_2} &= \int_{\Gamma_{12}} f_1 f_2 \rho_{12} d\Gamma_1 d\Gamma_2 = \\ &= \int_{\Gamma_1} f_1(q_1, p_1) \rho_1 d\Gamma_1 \int_{\Gamma_2} f_2(q_2, p_2) \rho_2 d\Gamma_2 = \overline{f_1} \overline{f_2}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Для аддитивной величины

$$f = \sum_{k=1}^n f_k,$$

переменных k -й подсистемы, усреднение с учетом статистической независимости дает

$$\begin{aligned} \bar{f} &= \int_{\Gamma} \left(\sum_{k=1}^n f_k \right) \rho d\Gamma = \\ &= \sum_{k=1}^n \int_{\Gamma_1} \rho_1 d\Gamma_1 \dots \int_{\Gamma_k} f_k \rho_k d\Gamma_k \dots \int_{\Gamma_n} \rho_n d\Gamma_n, \end{aligned}$$

причем все интегралы под знаком суммы, кроме k -го, в соответствии с условием нормировки равны единице, а k -й интеграл равен \bar{f}_k . В результате получаем

$$\bar{f} = \sum_{k=1}^n \bar{f}_k. \quad (1.38)$$

Рассмотрим теперь флуктуацию функции микросостояния $f(q, p)$ (случайное отклонение от ее среднего значения):

$$\Delta f(q, p) = f(q, p) - \bar{f}. \quad (1.39)$$

Для сравнения выводов статистической теории и эксперимента необходимо оценить, насколько существенным может быть отклонение измеряемой величины от статистического среднего. В состоянии равновесия среднее значение флуктуации равно нулю, так как отклонения в обе стороны от \bar{f} равновероятны. Действительно, усреднение (1.39) с использованием стационарного распределения приводит к тождественному равенству $\overline{\Delta f} = 0$. При этом абсолютные величины отклонений могут быть как большими, так и малыми. Поэтому для оценки характерных величин отклонений используется среднее значение квадрата флуктуации:

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta f)^2} &= \int_{\Gamma} (f - \bar{f})^2 \rho d\Gamma = \\ &= \int_{\Gamma} f^2 \rho d\Gamma - 2\bar{f} \int_{\Gamma} f \rho d\Gamma + (\bar{f})^2 = \overline{f^2} - (\bar{f})^2. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Величина

$$\sqrt{(\Delta f)^2} = \sqrt{f^2 - (\bar{f})^2} \quad (1.41)$$

называется *средней квадратичной флуктуацией*, а ее отношение к \bar{f} :

$$\delta f = \sqrt{(\Delta f)^2} / \bar{f} \quad (1.42)$$

относительной флуктуацией.

Разобьем систему на некоторое количество примерно одинаковых квазизамкнутых подсистем и рассмотрим аддитивную величину f . Ее среднее значение для части системы, включающей определенное количество подсистем (n), согласно (1.38), складывается из средних значений для отдельных подсистем и, соответственно, пропорционально n :

$$\bar{f} = \sum_{k=1}^n \bar{f}_k \sim n. \quad (1.43)$$

Средний квадрат флуктуации величины f для n подсистем может быть определен аналогично (1.38):

$$\overline{(\Delta f)^2} = \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \overline{\Delta f_k \Delta f_i}.$$

Среднее от произведения флуктуаций Δf_k и Δf_i , относящихся к разным подсистемам, согласно (1.37), равно произведению средних, а каждое $\overline{\Delta f_k} = 0$. Поэтому ненулевой результат получается только при совпадении индексов i и k :

$$\overline{\Delta f_k \Delta f_i} = \delta_{ik} \overline{(\Delta f_k)^2},$$

где δ_{ik} – символ Кронекера:

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 0 & \text{при } i \neq k, \\ 1 & \text{при } i = k. \end{cases} \quad (1.44)$$

В результате оказывается, что средний квадрат флуктуации аддитивной величины для части системы,

включающей n подсистем, равен сумме средних квадратов флуктуаций для подсистем и пропорционален их количеству:

$$\overline{(\Delta f)^2} = \sum_{k=1}^n \overline{(\Delta f_k)^2} \sim n ,$$

а средняя квадратичная флуктуация –

$$\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}} \sim \sqrt{n} . \quad (1.45)$$

Тогда для относительной флуктуации, с учетом (1.43) и (1.45), имеем

$$\delta f \sim \frac{1}{\sqrt{n}} . \quad (1.46)$$

Поскольку мы условились разбивать систему на примерно одинаковые подсистемы, зависимость от количества подсистем n в (1.43) и (1.45 – 1.46) нужно понимать как зависимость соответствующих величин от размеров частей системы, к которым они относятся. Вместо n в данных выражениях можно брать количество частиц в рассматриваемой части системы N или ее массу.

Таким образом, мы приходим к выводу, что средние квадратичные флуктуации аддитивных величин с увеличением размеров систем растут медленнее, чем сами величины, поэтому относительные флуктуации с ростом размеров системы уменьшаются (как $1/\sqrt{N}$).

До сих пор мы понимали под подсистемой макроскопическую часть системы, подразумевая принадлежность к ней определенной группы частиц и ее локализацию в определенной ограниченной области пространства. Заметим, однако, что данные условия во все не являются обязательными для разбиения системы на квазизамкнутые подсистемы. Так, молекулы разных сортов в смеси газов при отсутствии химического взаимодействия или химическом равновесии могут рассматриваться как квазизамкнутые подсистемы. Отдельные группы степеней свободы, например, колебательные, вращательные и поступательные степени свободы в газах, электронные и колебательные – в кристаллических твердых телах, также можно считать квазизамкнутыми подсистемами.

■ 1.7. Равновероятность микросостояний с одинаковой энергией. Распределение по энергиям

Плотность распределения вероятности равновесной системы может быть представлена в виде (1.24) как функция стационарных интегралов (точнее – квазиинтегралов) движения. Статистическая независимость квазизамкнутых подсистем

$$\rho(q, p) = \prod_k \rho_k(q_k, p_k)$$

позволяет сделать вывод об аддитивности логарифма функции распределения:

$$\ln \rho(q, p) = \sum_k \ln \rho_k(q_k, p_k), \quad (1.47)$$

причем ясно, что логарифм $\rho(q, p)$ так же, как и сама функция, должен выражаться через интегралы движения.

В качестве простейшей аддитивной комбинации рассмотрим линейную комбинацию l независимых аддитивных интегралов движения:

$$\ln \rho(q, p) = a_0 + \sum_{i=1}^l a_i C_i(q, p). \quad (1.48)$$

Условия постоянства функций $C_i(q, p)$ и условие нормировки функции распределения

$$C_i(q, p) = C_{i0} \quad \text{и} \quad \int_{\Gamma} \rho(q, p) d\Gamma = 1$$

позволяют написать необходимое количество уравнений для определения всех коэффициентов разложения. Для этого нужно, используя функцию распределения (1.48), вычислить средние значения всех $C_i(q, p)$ и приравнять их к соответствующим C_{i0} . Тем самым получим l независимых уравнений, а $l + 1$ уравнением для определения $l + 1$ неизвестных (a_0 и a_i , $i = 1, 2, \dots, l$) будет условие нормировки.

Таким образом, приходим к заключению, что равновесная функция распределения может быть полностью определена как линейная комбинация независимых аддитивных интегралов движения (1.48).

Для классических систем существует всего семь независимых аддитивных интегралов движения. Это гамильтониан $H(q, p)$, три составляющих вектора импульса $\mathbf{P}(q, p)$ и три составляющих вектора момента импульса $\mathbf{L}(q, p)$. Векторы \mathbf{P} и \mathbf{L} описывают движение системы как целого. Для покоящейся системы (в отсутствие поступательного и вращательного движения) они равны нулю.

В статистической механике, изучающей движение систем микрочастиц, не имеет смысла изначально учитывать движение тела как целого, так как при необходимости его всегда можно рассмотреть отдельно. Некоторые подсистемы покоящейся системы могут иметь отличные от нуля импульс и момент. В этом случае говорят о макроскопическом движении в системе, однако такое ее состояние, очевидно, не будет равновесным.

Для покоящейся равновесной системы, таким образом, имеем

$$\rho(q, p) = \rho(H(q, p)), \quad (1.49)$$

или, с учетом (1.48),

$$\ln \rho(q, p) = \alpha + \beta H(q, p), \quad \text{и} \quad \rho(q, p) = A e^{\beta H(q, p)}. \quad (1.50)$$

Данное равенство выражает чрезвычайно важный принцип статистической физики – *принцип равновероятности микросостояний с одинаковой энергией*. Он утверждает, что для всех микросостояний равновесной системы, соответствующих одному и тому же значению гамильтониана, одинаковые значения принимает и функция распределения.

Принцип равновероятности позволяет ввести статистическое распределение по энергиям. Введем понятие *эргодической поверхности* – $(2s - 1)$ -мерной гиперповерхности в фазовом пространстве, определяемой условием постоянства функции Гамильтона:

$$H(q, p) = E. \quad (1.51) \quad \mathbf{35}$$

Рассмотрим две близкие эргодические поверхности, соответствующие энергиям E и $E + dE$. Объем фазового слоя между ними обозначим $d\Gamma$. В отличие от рассматриваемых ранее бесконечно малых фазовых объемов, локализованных в окрестности точки, объем $d\Gamma$, хотя и является бесконечно малым по величине, будет протяженным в фазовом пространстве, то есть расстояния между различными его точками может быть конечным. Тем не менее вероятность микросостояний в объеме такого слоя может быть определена дифференциальным выражением (1.11):

$$dw(q, p) = \rho(q, p) d\Gamma ,$$

так как значения $\rho(q, p)$ одинаковы на эргодической поверхности (1.51) и приблизительно постоянны в прилегающем к ней слое бесконечно малой толщины.

С другой стороны, вероятность микросостояний в рассматриваемом слое есть не что иное, как вероятность системе иметь энергию в интервале от E до $E + dE$:

$$\rho(q, p) d\Gamma = \varrho(E) dE ,$$

где

$$\varrho(E) = \rho(q, p) \frac{d\Gamma}{dE} \quad (1.52)$$

– энергетическая плотность вероятности. В дальнейшем для краткости будем называть $\rho(q, p)$ – распределением по состояниям, а $\varrho(E)$ – распределением по энергиям.

Величина $d\Gamma/dE$ имеет смысл производной функции $\Gamma(E)$, которая выражает величину фазового объема, ограниченного эргодической поверхностью $H(q, p) = E$, так как приращение данной функции, соответствующее приращению аргумента dE , как раз и есть объем фазового слоя $d\Gamma$, прилегающего к эргодической поверхности.

Из определения (1.52), принимая во внимание (1.10), (1.11) и (1.12), получаем условие нормировки для $\varrho(E)$

$$\int_0^{\infty} \varrho(E) dE = 1 \quad (1.53)$$

и формулу для вычисления средних значений по энергетическому распределению

$$\bar{f} = \int_0^{\infty} f(E) \varrho(E) dE . \quad (1.54)$$

Принцип равновероятности микросостояний с одинаковой энергией получен нами как следствие теоремы Лиувилля. Однако сама теорема Лиувилля опирается на представление о непрерывном статистическом распределении, которое, как мы знаем, не может быть обосновано с позиций классической механики (см. параграф 1.3, с. 18).

Здесь уместно еще раз подчеркнуть, что классическая статистика, помимо представлений классической механики, опирается еще на одно предположение (аксиому), выходящее за рамки механики. В качестве этой аксиомы может рассматриваться одно из следующих вытекающих друг из друга утверждений.

1. Непрерывность функции распределения по состояниям (эргодическая гипотеза).
2. Теорема Лиувилля.
3. Равенство среднего по времени и среднего по ансамблю для равновесного распределения.
4. Принцип равновероятности микросостояний с одинаковой энергией в состоянии равновесия.
5. Постулирование одного из нижеперечисленных равновесных распределений (см. главы II, III):
 - микроканонического – для замкнутых систем;
 - канонического распределения Гиббса – для квазизамкнутых систем;
 - большого канонического распределения – для квазизамкнутых систем с переменным числом частиц.
6. Постулирование закона возрастания энтропии (см. главу III).

В дальнейшем мы будем продолжать придерживаться последовательного обоснования перечисленных утверждений на основе представлений о непрерывном ансамбле, имея в виду, что каждое из них может быть взято в качестве постулата.

В статистической теории, построенной на основе квантовой механики, понятие вероятности микросостояния также имеет условный (априорный) характер, и его использование должно рассматриваться как гипотеза, выходящая за рамки динамических представлений.

■ 1.8. Матрица плотности

Рассмотрим квантовую систему. Пусть $\varphi_k(q)$ – полный набор взаимно ортогональных и нормированных волновых функций какого-либо оператора. Представим нормированную волновую функцию $\psi(q)$, полностью описывающую микросостояние системы, в виде разложения

$$\psi(q) = \sum_k a_k \varphi_k(q). \quad (1.55)$$

Если функцию $\psi(q)$ брать с временным множителем, то коэффициенты разложения a_k будут функциями времени.

Среднее значение величины f в заданном микросостоянии, как известно из квантовой механики, равно

$$\bar{f} = \int \psi^*(q) \hat{f} \psi(q) dq, \quad (1.56)$$

где интегрирование проводится по всему конфигурационному пространству системы (dq – элемент объема данного пространства). Отсюда, используя (1.55), получаем

$$\bar{f} = \sum_{n, k} a_n^* a_k f_{nk}, \quad (1.57)$$

где

$$f_{nk} = \int \varphi_n^*(q) \hat{f} \varphi_k(q) dq \quad (1.58)$$

– матричные элементы оператора \hat{f} в соответствующем представлении.

Обычно в квантовой статистике используется энергетическое представление. В этом случае в качестве $\varphi_k(q)$ выступает ортонормированный набор собственных функций оператора Гамильтона.

Для систем с большим числом частиц, как уже указывалось, квантовая неопределенность не позволяет говорить о практической реализации конкретного состояния с волновой функцией $\psi(q)$ (см. параграф 1.2). Поэтому среднее значение величины f , определенное для заданного микросостояния (1.57), должно быть некоторым образом дополнительно усреднено. Подчеркнем, что необходимость этого дополнительного статистического усреднения непосредственно вытекает из основополагающих принципов квантовой механики, а именно, из соотношения неопределенностей Гейзенберга.

Впредь мы будем использовать понятие вероятности квантового микросостояния в оговоренном условном смысле, имея в виду невозможность нахождения макросистемы в определенном квантовом микросостоянии. Заметим, что такая условность в квантовой статистике в какой-то мере аналогична эргодической проблеме для классических систем (см. параграфы 1.3, 1.7), так как приводит к априорному представлению о вероятности.

Введем формально ансамбль N систем, находящихся в разных микросостояниях с волновыми функциями $\psi^{(i)}(q)$, и усредним (1.57) по данному ансамблю:

$$\bar{f} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{n,k} a_n^{(i)*} a_k^{(i)} f_{nk} = \sum_{n,k} w_{kn} f_{nk}, \quad (1.59)$$

где

$$w_{kn} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_k^{(i)} a_n^{(i)*} \quad (1.60)$$

– матрица плотности.

Задание матрицы плотности соответствует максимально полному описанию системы, которая не может (в силу квантовой неопределенности) находиться в конкретном микросостоянии. Состояния системы

(точнее – ансамбля тождественных систем), описанные матрицей плотности, называются *смешанными*, в отличие от *чистых состояний*, описываемых волновыми функциями. Чистые состояния возможны только для систем, содержащих небольшое количество микрочастиц.

Принимая во внимание то обстоятельство, что волновые функции $\psi^{(i)}(q)$ нормированы:

$$\int |\psi^{(i)}(q)|^2 dq = \sum_{n,k} a_n^{(i)*} a_k^{(i)} \int \varphi_n^*(q) \varphi_k(q) dq = 1 ,$$

а набор базисных функций $\varphi_k(q)$ ортогонален и нормирован:

$$\int \varphi_n^*(q) \varphi_k(q) dq = \delta_{nk} ,$$

где δ_{nk} – символ Кронекера (1.44), приходим к выводу, что

$$\sum_k |a_k^{(i)}|^2 = 1 .$$

Отсюда, используя (1.60), получаем условие нормировки для матрицы плотности:

$$Sp \hat{w} = \sum_k w_{kk} = \frac{1}{N} \sum_k \sum_{i=1}^N |a_k^{(i)}|^2 = 1 , \quad (1.61)$$

где \hat{w} – оператор матрицы плотности, определяемый через ее элементы в заданном представлении:

$$w_{kn} = \int \varphi_k^*(q) \hat{w} \varphi_n(q) dq . \quad (1.62)$$

Если записать (1.59) через оператор \hat{w} :

$$\bar{f} = \sum_k (\hat{w} \hat{f})_{kk} = Sp(\hat{w} \hat{f}) , \quad (1.63)$$

то можно сделать вывод о том, что среднее значение функции микросостояния не зависит от представления, так как след оператора не зависит от выбора базисного набора ортонормированных функций.

Согласно (1.60), матрица плотности может зависеть от времени через коэффициенты $a_k^{(i)}$. Используя уравнение Шредингера

$$\hat{H} \psi^{(i)} = i\hbar \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial t} \quad (1.64)$$

и (1.55), можно показать, что

$$\dot{a}_k^{(i)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_j H_{kj} a_j^{(i)}. \quad (1.65)$$

Производная w_{kn} по времени, с учетом (1.60, 1.64, 1.65), а также эрмитовости оператора Гамильтона: $H_{jn}^* = H_{nj}$, равна

$$\dot{w}_{kn} = \frac{1}{i\hbar} \sum_j (H_{kj} w_{jn} - H_{jn} w_{kj}),$$

или в операторном виде

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H} \hat{w}], \quad (1.66)$$

где $[\hat{H} \hat{w}]$ – коммутатор операторов \hat{H} и \hat{w} :

$$[\hat{H} \hat{w}] = \hat{H} \hat{w} - \hat{w} \hat{H}.$$

Выражение (1.66) аналогично *теореме Лиувилля* для классических систем. Из него следует, что если оператор \hat{w} является функцией оператора Гамильтона: $\hat{w} = w(\hat{H})$, то есть эти операторы коммутируют:

$$[\hat{H} \hat{w}] = 0, \quad (1.67)$$

то матрица плотности не зависит от времени.

В энергетическом представлении, которое, как уже упоминалось, используется в статистической физике, оператор \hat{w} называется *статистическим оператором*, а матрица плотности – *статистической матрицей*.

В этом случае, учитывая, что $\varphi_k(q)$ – набор собственных функций оператора \hat{H} :

$$\hat{H} \varphi_k = E_k \varphi_k, \quad (1.68)$$

из условия стационарности матрицы плотности (1.67) получаем

$$\int \varphi_n^* \hat{H} \hat{w} \varphi_k dq - \int \varphi_n^* \hat{w} \hat{H} \varphi_k dq = \left(\hat{H} \hat{w} \right)_{nk} - E_k w_{nk} = 0.$$

Принимая во внимание, что, согласно (1.68), $H_{nk} = E_n \delta_{nk}$ и, следовательно,

$$\left(\hat{H} \hat{w} \right)_{nk} = \sum_j H_{nj} w_{jk} = E_n w_{nk},$$

приходим к равенству

$$(E_n - E_k) w_{nk} = 0,$$

которое означает, что статистическая матрица диагональна:

$$w_{nk} = \delta_{nk} w_k. \quad (1.69)$$

Здесь w_k – диагональные элементы статистической матрицы w_{kk} . В данном случае (в энергетическом представлении), когда недиагональные элементы обращаются в нуль, согласно (1.59-1.60), w_k имеет смысл вероятности k -го микросостояния системы.

1.9. Квантовые распределения

Для квантовых систем в случае, когда оператор \hat{w} является стационарным, диагональный элемент статистической матрицы w_k , равный вероятности микросостояния, описываемого собственной функцией оператора Гамильтона $\varphi_k(q)$ (k – полный набор квантовых чисел), изначально находится во взаимно однозначном соответствии с энергией состояния E_k . В случае вырожденных состояний одной и той же энергии соответствует несколько равных друг другу матричных элементов w_k ,

что означает равновероятность состояний с одинаковой энергией.

Принцип равновероятности в квантовой статистике имеет прямые экспериментальные подтверждения, например, в опытах по сравнению интенсивностей спектральных линий.

Из общего условия нормировки матрицы плотности (1.61) для вероятностей дискретных квантовых микросостояний получаем

$$\sum_k w_k = \sum_\alpha W_\alpha = 1. \quad (1.70)$$

Здесь в первом случае суммирование осуществляется по различным микросостояниям, во втором случае – по различным энергиям. Соответственно W_α представляет собой сумму вероятностей микросостояний с одной и той же энергией (равных друг другу), или вероятность системе иметь энергию E_α .

Статистическое усреднение величины f с учетом нормировки (1.70) можно проводить по квантовым микросостояниям либо по энергиям:

$$\bar{f} = \sum_k f(E_k) w_k = \sum_\alpha f(E_\alpha) W_\alpha. \quad (1.71)$$

У систем с большим числом частиц энергетические интервалы между близкими квантовыми состояниями настолько малы, что их спектр можно считать почти сплошным. В этом случае удобно рассматривать непрерывную функцию распределения по состояниям $w(E)$, определяемую соотношением:

$$w(E_k) = w_k. \quad (1.72)$$

Функция $w(E)$ имеет смысл вероятности микросостояния с данной энергией.

Условие нормировки и выражение для вычисления статистического среднего по непрерывному квантовому распределению получаются обобщением (1.70) и (1.71):

$$\int w(E) dn(E) = 1 \quad (1.73)$$

$$\text{и} \quad \bar{f} = \int f(E) w(E) dn(E) , \quad (1.74)$$

где $dn(E)$ – количество квантовых состояний, приходящихся на энергетический интервал dE . Отношение $g = dn/dE$ называется *плотностью квантовых состояний* и является функцией энергии: $g = g(E)$.

Таким образом, для вычисления статистического среднего по квантовому ансамблю нужно знать не только вероятности микросостояний $w(E)$, но и их плотность $g(E)$:

$$\bar{f} = \int_0^{\infty} f(E) w(E) g(E) dE . \quad (1.75)$$

В связи с этим вводится функция распределения по энергиям

$$W(E) = g(E) w(E) , \quad (1.76)$$

имеющая смысл плотности вероятности в энергетическом спектре. Действительно, вероятность значения энергии в интервале от E до $E + dE$ равна произведению вероятности одного состояния на количество состояний в этом интервале:

$$W(E) dE = w(E) dn(E) ,$$

откуда и следует (1.76). Отметим, что связь между непрерывным $W(E)$ и дискретным W_{α} распределениями по энергиям, аналогичная (1.72), не имеет места.

Нормировка и формула для статистического усреднения по энергетическому распределению с очевидностью следуют из (1.73) и (1.75-1.76):

$$\int_0^{\infty} W(E) dE = 1 \quad \text{и} \quad \bar{f} = \int_0^{\infty} f(E) W(E) dE . \quad (1.77)$$

РАВНОВЕСНЫЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

■ 2.1. Микроканоническое распределение

Равновесным распределением для замкнутой системы является *микроканоническое распределение*. Оно следует непосредственно из принципа равновероятности микросостояний с одинаковой энергией.

Энергия замкнутой системы сохраняется, поэтому для нее возможны лишь микросостояния, находящиеся на эргодической поверхности

$$H(q, p) = E ,$$

то есть вероятности всех микросостояний с энергиями, отличными от E , равны нулю, а вероятности микросостояний с энергией E одинаковы.

Такое распределение можно описать функцией

$$\rho(q, p) = \alpha \delta(H(q, p) - E) , \quad (2.1)$$

где α – постоянная нормировки,

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & \text{при } x = 0 , \\ 0 & \text{при } x \neq 0 , \end{cases}$$

и при этом

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) . \quad (2.2)$$

Функция $\delta(x)$ называется *δ -функцией Дирака*.

Для распределения по энергиям $\rho(E)$, очевидно, постоянная нормировки $\alpha = 1$, так как при интегрировании по одной переменной (энергии) можно непосредственно использовать (2.2), но при этом условие нормировки будет выполняться как раз при $\alpha = 1$, а статистическое среднее от функции энергии для замкнутой системы равно значению функции при энергии, соответствующей энергии системы E . С учетом этого для распределения по состояниям из (1.52) имеем

$$\alpha = \left(\frac{d\Gamma}{dE} \right)^{-1}, \quad (2.3)$$

где производная фазового объема $d\Gamma/dE$ берется при значении энергии E .

Квантовое микроканоническое распределение получается из аналогичных соображений. Оно имеет вид:

$$w(E) = \frac{1}{g(E_0)} \delta(E - E_0), \quad (2.4)$$

где E_0 – фиксированная энергия замкнутой системы.

■ 2.2. Каноническое распределение Гиббса

Выражение (1.50), полученное при обосновании равновероятности состояний с одинаковой энергией, фактически представляет собой равновесное распределение для квазизамкнутой системы, называемое *каноническим распределением* или *распределением Гиббса*. Перепишем его в виде

$$\rho(q, p) = A e^{-\frac{H(q, p)}{\Theta}}. \quad (2.5)$$

Величина Θ является параметром макросостояния системы и называется *модулем распределения Гиббса* или *статистической температурой*. Как выяснится в дальнейшем, Θ есть не что иное, как абсолютная температура системы, выраженная в единицах энергии.

Показатель экспоненты должен быть отрицательным, так как в противном случае функция распределения может принимать неограниченно большие значения, что противоречит, в частности, условию нормировки. Поскольку гамильтониан статистической системы заведомо положителен, а для модуля распределения также удобно пользоваться положительными значениями, в показателе поставлен знак "−".

Обычно вместо коэффициента A используется обратная ему величина: $Z = 1/A$, называемая *статистическим интегралом* или *интегралом состояний*. Статистический интеграл определяется из условия нормировки (1.10):

$$Z(\Theta, \lambda) = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(q,p,\lambda)}{\Theta}} d\Gamma. \quad (2.6)$$

Здесь учтено, что функция Гамильтона квазизамкнутой системы зависит от набора внешних параметров λ и, следовательно, Z является функцией статистической температуры и внешних параметров.

Наряду с $Z(\Theta, \lambda)$ при записи распределения Гиббса используется еще одна функция макросостояния $\Psi(\Theta, \lambda)$, связанная со статистическим интегралом соотношением

$$\Psi = -\Theta \ln Z. \quad (2.7)$$

Функция $\Psi(\Theta, \lambda)$ называется *свободной энергией системы*. Как будет показано в следующей главе, $\Psi(\Theta, \lambda)$ и $Z(\Theta, \lambda)$ принадлежат к так называемым *характеристическим функциям*, заключающим в себе исчерпывающую информацию о термодинамических свойствах системы.

Используя интеграл состояний или свободную энергию системы, распределение Гиббса можно записать в виде

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(q,p)}{\Theta}}, \quad (2.8)$$

или

$$\rho(q, p) = e^{-\frac{\Psi - H(q,p)}{\Theta}}. \quad (2.9)$$

Для квантовых систем, как мы знаем (см. параграф 1.8), стационарное распределение имеет место в случае, когда статистический оператор зависит только от \hat{H} . В приближении квазизамкнутости операторы Гамильтона подсистем должны, очевидно, суммироваться, а статистические операторы — перемножаться (статистическая независимость):

$$\hat{w} = \prod_k \hat{w}_k = \hat{w} \left(\sum_k \hat{H}_k \right).$$

Оператор, обладающий таким свойством, имеет вид

$$\hat{w} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hat{H}}{\Theta}}, \quad (2.10)$$

где Z , согласно условию нормировки, определяется как

$$Z = Sp \left\{ e^{-\frac{\hat{H}}{\Theta}} \right\}. \quad (2.11)$$

В энергетическом представлении для вероятностей микросостояний дискретного спектра спектра получаем

$$w_k = \frac{1}{Z} e^{-E_k/\Theta} = e^{(\Psi - E_k)/\Theta}, \quad (2.12)$$

где свободная энергия Ψ связана с Z так же, как в классическом случае.

При переходе от (2.10) к (2.12) нужно учесть, что

$$f(\hat{H}) \varphi_k = f(E_k) \varphi_k,$$

так как функция от оператора представляет собой оператор, определяемый соответствующим степенным рядом Тейлора, а

$$\left(\hat{H} \right)^n \varphi_k = \left(\hat{H} \right)^{n-1} E_k \varphi_k = (E_k)^n \varphi_k,$$

в результате чего при действии на волновую функцию φ_k степенной ряд для $f(\hat{H})$ переходит в такой же ряд для $f(E_k)$.

Из этих же соображений (2.11) можно переписать в виде

$$Z = \sum_k e^{-E_k/\Theta} = \sum_\alpha g_\alpha e^{-E_\alpha/\Theta}, \quad (2.13)$$

где в одном случае суммирование осуществляется по квантовым микросостояниям, в другом — по энергетическим уровням; g_α — количество квантовых состояний на уровне с энергией E_α , называемое также кратностью вырождения уровня или *статистическим весом*.

Распределение (2.12) называется *квантовым распределением Гиббса*, а величина Z — *статистической суммой*.

Обобщение распределения Гиббса (2.12) на случай квазинепрерывного спектра осуществляется так же, как и в общем случае (см. параграф 1.9), при этом статистический вес g_α переходит в непрерывную функцию плотности состояний $g(E)$. По традиции, однако, Z называется в квантовой статистике статистической суммой и для непрерывного распределения.

Отметим, что мы практически повторили обоснование канонического распределения, данное Гиббсом в его фундаментальном исследовании "*Основные принципы статистической механики, излагаемые со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики*". Гиббс ввел распределение вероятностей в виде

$$e^{-(\Psi - E)/\Theta},$$

где Θ и Ψ — постоянные и Θ положительно, как простейшую зависимость, обеспечивающую перемножение вероятностей для квазизамкнутых подсистем при сложении их энергий.

До сих пор мы считали число частиц в системе (размерность фазового пространства) постоянным. Приближение квазизамкнутости позволяет обобщить полученные результаты на случай переменного числа частиц.

Если N изменяется медленно (в масштабах времен релаксации), то его можно рассматривать как один из внешних макропараметров. При этом распределение Гиббса остается в силе.

В случае, если число частиц должно быть отнесено к микропараметрам (при быстром изменении), распределение Гиббса переходит в *большое каноническое распределение*, которое получается формальной заменой макропараметра N на микропараметр с сохранением функциональной зависимости:

$$\rho(q, p, N) = e^{\frac{\Psi(\Theta, \lambda, N) - H(q, p, N, \lambda)}{\Theta}}. \quad (2.14)$$

Однако для выделения в показателе экспоненты функции макросостояния, играющей роль, аналогичную роли Ψ в распределении Гиббса, необходимо знать некоторые термодинамические соотношения, которые будут получены в следующей главе. Поэтому мы вынуждены пока ограничиться записью (2.14) с тем, чтобы уточнить ее в дальнейшем.

■ 2.3. Следствия из распределения Гиббса для классических систем

Каноническое распределение позволяет вывести несколько следствий, имеющих общий характер для классических систем.

■ 2.3.1. Независимость распределений по координатам и импульсам

Для механических систем с потенциальными силами и стационарными связями (так называемых гамильтоновых систем) полная энергия может быть представлена как сумма кинетической и потенциальной энергий:

$$H(q, p) = E_{\text{кин}}(q, p) + E_{\text{пот}}(q), \quad (2.15)$$

причем кинетическая энергия в общем случае зависит как от импульсов, так и от координат, а потенциальная энергия – только от координат.

В статистической механике обычно рассматриваются объекты, для которых

$$E_{\text{кин}} = E_{\text{кин}}(p).$$

Зависимость кинетической энергии от координат может возникнуть лишь в случае, если при описании вращения молекул учитывать их деформацию (изменение тензора инерции), которая связана с возбуждением колебательного движения. В дальнейшем, при изложении молекулярной теории газов, будет показано, что колебательное и вращательное движения молекул можно считать независимыми, то есть рассматривать совокупности колебательных и вращательных степеней свободы как квазизамкнутые подсистемы.

Считая кинетическую энергию зависящей только от импульсов и подставляя (2.15) в распределение Гиббса, получим

$$\rho(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p)}{\Theta}} e^{-\frac{E_{\text{пот}}(q)}{\Theta}} = \rho_p(p) \rho_q(q), \quad (2.16)$$

то есть распределения вероятностей по координатам и по импульсам независимы:

$$\rho_p = a e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p)}{\Theta}}; \quad \rho_q = b e^{-\frac{E_{\text{пот}}(q)}{\Theta}}. \quad (2.17)$$

Функции $\rho_q(q)$ и $\rho_p(p)$ по отдельности должны удовлетворять условиям нормировки

$$\int \rho_p(p) dp = 1; \quad \text{и} \quad \int \rho_q(q) dq = 1, \quad (2.18)$$

где интегрирование ведется соответственно по импульсному и координатному подпространствам фазового пространства. Из (2.18) определяются нормировочные постоянные a и b .

2.3.2. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы

Кинетическая энергия, как известно (см. ниже: (2.24–2.27)), является квадратичной формой импульсов:

$$E_{\text{кин}} = \sum_{i,k=1}^s a_{ik} p_i p_k. \quad (2.19)$$

Для однородных функций, обладающих свойством

$$f(\alpha x_1, \alpha x_2, \dots) = \alpha^n f,$$

где n – степень однородности, имеет место равенство

$$\sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i = n f, \quad (2.20)$$

называемое теоремой Эйлера. В нашем случае $n = 2$, и

$$\sum_{i=1}^s \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial p_i} p_i = 2 E_{\text{кин}}. \quad (2.21)$$

Среднее значение кинетической энергии квази-замкнутой системы равно

$$\bar{E}_{\text{кин}} = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} E_{\text{кин}}(p) e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p) + E_{\text{пот}}(q)}{\Theta}} d\Gamma.$$

Подставляя Z из (2.6), получаем

$$\bar{E}_{\text{кин}} = \frac{\int E_{\text{кин}}(p) e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p)}{\Theta}} dp \int e^{-\frac{E_{\text{пот}}(q)}{\Theta}} dq}{\int e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p)}{\Theta}} dp \int e^{-\frac{E_{\text{пот}}(q)}{\Theta}} dq}$$

или, с учетом (2.21),

$$\bar{E}_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \frac{\int \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial p_i} p_i \right) e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p)}{\Theta}} dp}{\int e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p)}{\Theta}} dp}.$$

Изменяя порядок суммирования и интегрирования и проводя интегрирование по частям

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i \frac{\partial E_{\text{кин}}}{\partial p_i} e^{-\frac{E_{\text{кин}}}{\Theta}} dp_i = \Theta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{E_{\text{кин}}}{\Theta}} dp_i,$$

находим

$$\bar{E}_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s \frac{\Theta \int e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p)}{\Theta}} dp}{\int e^{-\frac{E_{\text{кин}}(p)}{\Theta}} dp} = \frac{s \Theta}{2}. \quad (2.22)$$

Каждое слагаемое в сумме (2.22) представляет собой независимый вклад одной степени свободы в среднюю кинетическую энергию.

Таким образом, мы приходим к выводу, что средняя кинетическая энергия классических систем равномерно распределена по степеням свободы, независимо от их природы (поступательные, вращательные, колебательные и т. д.). Ее среднее значение, приходящееся на одну степень свободы, равно $\Theta/2$.

Потенциальная энергия колебательного движения молекул при малых колебаниях, в соответствии с законом Гука, как функция координат также является квадратичной. Для ее среднего значения можно провести аналогичный расчет и получить, что на каждую колебательную степень свободы приходится потенциальная энергия $\Theta/2$.

Обобщая полученные результаты, для средней энергии замкнутой классической системы напомним

$$\bar{E} = \frac{\Theta}{2} (s_{tr} + s_{rot} + 2 s_{vib}), \quad (2.23)$$

где учтены поступательные (*tr*), вращательные (*rot*) и колебательные (*vib*) степени свободы. Удвоенный вклад колебательных степеней свободы обусловлен наличием как кинетической, так и потенциальной энергии.

2.3.3. Распределение Максвелла

Кинетическая энергия поступательного движения молекул имеет вид

$$E_{tr} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}, \quad (2.24)$$

где p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} – составляющие импульса i -й молекулы в декартовых координатах, N – количество, m – масса молекул. Для смесей газов или жидкостей суммы (2.24) вычисляются для каждого сорта молекул с различными массами.

Для колебательного движения системы двухатомных молекул кинетическую энергию можно представить как

$$E_{vib(\text{кин})} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2M}, \quad (2.25)$$

где p_i – импульс, канонически сопряженный расстоянию между атомами i -й молекулы, M – приведенная масса. В случае многоатомных молекул нужно провести дополнительное суммирование по колебательным степеням свободы отдельной молекулы.

Вращательное движение классической системы из N одинаковых молекул дает вклад в кинетическую энергию

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{L_{i1}^2}{I_1} + \frac{L_{i2}^2}{I_2} + \frac{L_{i3}^2}{I_3} \right), \quad (2.26)$$

где L_{i1}, L_{i2}, L_{i3} – проекции вектора момента импульса i -й молекулы на главные оси инерции, I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции.

Обратим внимание, что во всех трех случаях вклады в кинетическую энергию представляют собой диагональные квадратичные формы соответствующих обобщенных импульсов. В общем случае, при наличии разных типов степеней свободы, (2.19) можно записать в виде

$$E_{\text{кин}} = \sum_{i=1}^s a_i p_i^2. \quad (2.27)$$

Полученная форма зависимости кинетической энергии от обобщенных импульсов приводит к классическому *распределению Максвелла*, которое, таким образом, является общим следствием распределения Гиббса, не зависящим от типа степени свободы, а также от наличия или отсутствия взаимодействия между молекулами.

Выведем распределение Максвелла на примере поступательного движения молекул. Для этого кинетическую энергию в виде (2.24) подставим в распределение Гиббса по импульсам (2.17):

$$\rho_p(p) dp = a \exp\left(-\sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m\Theta}\right) \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz},$$

или

$$\rho_p(p) dp = a \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m\Theta}\right) dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}. \quad (2.28)$$

Вероятности для отдельных молекул иметь импульс в интервале $\mathbf{p}_i \div \mathbf{p}_i + d\mathbf{p}_i$ (dp_{ix} , dp_{iy} , dp_{iz} — составляющие вектора $d\mathbf{p}_i$), как видно из (2.28), перемножаются, что означает независимость распределений по импульсам для отдельных молекул. Функция распределения по импульсам для одной молекулы, являющейся элементом ансамбля независимых друг от друга одинаковых молекул, таким образом, имеет вид:

$$f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = a_1 e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\Theta}} dp_x dp_y dp_z. \quad (2.29)$$

Постоянная a_1 определяется из условия нормировки:

$$\frac{1}{a_1} = \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\Theta}} dp_x dp_y dp_z = (2\pi m\Theta)^{\frac{3}{2}}, \quad (2.30)$$

где использовано известное значение интеграла Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (2.31)$$

(см. Приложение 1).

Распределение Максвелла (2.29) принято записывать как распределение по скоростям. Учитывая, что импульс $\mathbf{p} = m \mathbf{v}$, где \mathbf{v} – вектор скорости частицы, и $dp_x(y,z) = m dv_x(y,z)$ и принимая во внимание (2.30), для одночастичной функции распределения по скоростям находим

$$f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z, \quad (2.32)$$

где $\alpha = m/2\Theta$.

Распределение Максвелла распадается на произведение трех независимых распределений по компонентам скоростей:

$$\begin{aligned} f(v_x) dv_x \times f(v_y) dv_y \times f(v_z) dv_z = \\ = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \times \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha v_y^2} dv_y \times \\ \times \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha v_z^2} dv_z. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Используя функции распределения (2.32–2.33), можно указать среднее число молекул со скоростями в интервале $\mathbf{v} \div \mathbf{v} + d\mathbf{v}$:

$$dN(\mathbf{v}) = N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z, \quad (2.34)$$

где N – полное число молекул, или с компонентой скорости v_x в интервале $v_x \div v_x + dv_x$:

$$dN(v_x) = N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \quad (2.35)$$

(аналогично для v_y и v_z).

Функция распределения $f(\mathbf{v})$ зависит только от величины скорости и не зависит от направления. Это позволяет ввести распределение для модуля скорости.

Рассмотрим в пространстве скоростей сферу радиуса v и прилегающий к ней слой толщиной dv . Значение функции $f(\mathbf{v})$, согласно (2.32), одинаково во всех точках сферы. Распределение вероятностей для модуля скорости $f(v) = dN(v)/N$ получается заменой в (2.32) или (2.34) элементарного объема $dv_x dv_y dv_z$, прилегающего к точке в пространстве скоростей, на объем бесконечно малого шарового слоя толщиной dv : $4\pi v^2 dv$:

$$dN(v) = 4\pi N \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha v^2} v^2 dv \quad (2.36)$$

— среднее число молекул с величинами скоростей в интервале $v \div v + dv$. Переход от (2.34) к (2.36) аналогичен переходу от распределения по состояниям в Γ -пространстве к распределению по энергиям.

Графический вид зависимости $f(v_x)$ и $f(v)$ качественно представлен на рис. 2.3.1. Распределение по компоненте скорости симметрично относительно нуля, так как противоположные направления при одинаковых величинах скорости в

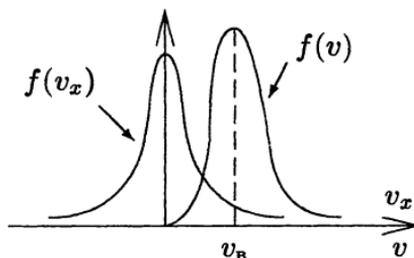


Рис. 2.3.1

состоянии равновесия равновероятны. Распределение по величине скорости обладает максимумом, соответствующим наиболее вероятному значению скорости v_B , определяемому из условия

$$\frac{df(v)}{dv} = 0.$$

Дифференцируя (2.36), получаем

$$v_B = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2\Theta}{m}}. \quad (2.37)$$

Найдем среднее значение скорости $\bar{v} = \int_0^{\infty} v dN(v)/N$ и квадрата скорости $\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 dN(v)/N$ молекулы по распределению (2.36):

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{2}{\sqrt{\alpha\pi}} = \sqrt{\frac{8\Theta}{\pi m}}; \quad (2.38)$$

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3\Theta}{m}. \quad (2.39)$$

Способы вычисления интегралов типа (2.38–2.39) рассмотрены в Приложении 1.

Как мы видим, наиболее вероятная скорость (2.37), средняя скорость (2.38) и средняя квадратичная скорость

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3\Theta}{m}}$$

не совпадают друг с другом, но одинаковым образом зависят от статистической температуры ($\sim \sqrt{\Theta}$).

Из (2.39) можно получить значение средней кинетической энергии поступательного движения одной молекулы:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} \Theta, \quad (2.40)$$

что соответствует теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы, если учесть, что одна молекула имеет три поступательных степени свободы. Впредь мы будем обозначать энергию, относящуюся к одной частице или одной степени свободы, через ε , в отличие от энергии системы частиц E .

Формулу (2.36) можно рассматривать как распределение по скоростям в сферических координатах, проинтегрированное по угловым переменным. В некоторых задачах, однако, приходится усреднять функции, зависящие от направления скорости. Тогда удобно пользоваться полной функцией распределения в сферических координатах. Она получается заменой в (2.34) элементарного объема $dv = dv_x dv_y dv_z$ в декартовых координатах

натах на прилегающий к точке элементарный объем в сферических координатах $dv = v^2 \sin \vartheta dv d\vartheta d\varphi$:

$$dN(v, \vartheta, \varphi) = N \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha v^2} v^2 \sin \vartheta dv d\vartheta d\varphi, \quad (2.41)$$

где $dN(v, \vartheta, \varphi)$ – среднее число молекул с модулем скорости в интервале $v \div v + dv$ и направлением в интервалах углов: аксиального $\vartheta \div \vartheta + d\vartheta$ и полярного $\varphi \div \varphi + d\varphi$ (см. рис. 2.3.2).

Интегрируя (2.41) по угловым переменным в интервалах: ϑ – от 0 до π , φ – от 0 до 2π , получим (2.36).

Еще раз подчеркнем, что распределение Максвелла для классических систем непосредственно следует из распределения Гиббса и связи кинетической энергии и обобщенных импульсов (2.27). Оно справедливо неза-

висимо от того, есть или нет взаимодействие между молекулами на расстоянии, а также какой тип движения (поступательное, вращательное или колебательное) мы рассматриваем.

Так, для получения распределения по скоростям вращательного движения, согласно (2.24) и (2.26), достаточно в (2.29–2.30, 2.32) заменить составляющие импульса и скорости соответственно на проекции момента импульса \mathbf{L} и вектора угловой скорости ω на главные оси инерции, а массу для отдельных компонент – на главные моменты инерции:

$$f(\omega) d\omega = \frac{\sqrt{I_1 I_2 I_3}}{(2\pi\Theta)^{3/2}} e^{-(I_1\omega_1^2 + I_2\omega_2^2 + I_3\omega_3^2)/2\Theta} d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3. \quad (2.42)$$

Распределение Максвелла в виде (2.35) может быть написано непосредственно из соображений независимости и случайности движения молекул как нормальное распределение для значений компоненты скорости в системе с большим числом частиц (с учетом условия нормировки и определения Θ через среднюю энергию поступательного движения молекулы (2.40)). Больцмановский вывод распределения Максвелла (см., например, [3], а также главу VIII), в котором рассматривается

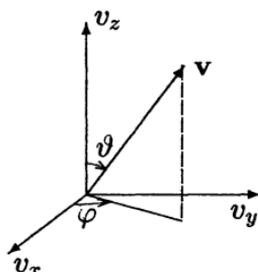


Рис. 2.3.2

ансамбль упругих парных столкновений молекул, фактически доказывает, что распределение Максвелла не противоречит законам сохранения энергии и импульса в элементарных актах столкновений.

Отклонения от классического распределения Максвелла возможны, таким образом, лишь в результате проявления квантовых эффектов (либо, само собой разумеется, при нарушении равновесия).

Обратим, однако, внимание на следующее обстоятельство. Распределения (2.29), (2.32–2.36) и (2.41–2.42) предполагают непрерывное изменение соответствующих функций вплоть до сколь угодно больших значений скоростей (импульсов, угловых скоростей), на что указывают, в частности, пределы интегрирования в формулах (2.30) и (2.38–2.39). Но это означает, что допускаются состояния, при которых энергия одной частицы может быть сколь угодно большой, например, больше, чем средняя энергия всей системы! Вероятность таких состояний крайне мала, но отлична от нуля. Такая ситуация с точки зрения классической механики является парадоксальной.

Здесь мы вновь сталкиваемся с противоречием статистического метода и основ классической механики, о котором шла речь в главе I. В данном случае представления о независимости и случайности движения молекул в большой системе, являющиеся очевидными с точки зрения статистики, вступают в конфликт с детерминизмом классической механики. В результате понятие о непрерывной функции распределения вероятностей имеет априорный характер в вышеупомянутом смысле (см. параграф 1.3), следствием которого и является приведенный здесь парадокс.

■ 2.4. Система в термостате

Рассмотрим квазизамкнутую систему, взаимодействующую с большой, в пределе бесконечной, системой — *термостатом*. Исследуемая система вместе с термостатом образуют некую объединенную систему, которую из-за неограниченности размеров термостата можно считать замкнутой.

Действительно, на взаимодействие квазизамкнутой системы с термостатом практически не будет влиять взаимодействие термостата с какими-либо другими подсистемами, так что с точки зрения рассматриваемой системы неважно, имеется это взаимодействие или нет. Например, чашка с чаем, остывая, выравнивает свою температуру с температурой комнаты, причем последняя практически не изменяется. При этом объединенная система "чашка + комната" реально никогда не будет замкнутой, но вероятности микросостояний и макросостояние чая в чашке будут совершенно такими же, как если бы объединенная система была замкнутой, при условии, что макросостояние внешней среды (воздуха и окружающих предметов) вблизи чашки в реальных условиях такое же, как для части воображаемой замкнутой системы.

Модель системы в термостате позволяет установить связь между микроканоническим распределением замкнутой системы и каноническим распределением Гиббса квазизамкнутой системы. Если $\rho(q, p)$ – функция распределения объединенной системы (микроканоническое распределение), то в результате интегрирования ее по всем микросостояниям термостата мы получим распределение по состояниям для исследуемой квазизамкнутой системы $\rho_1(q_1, p_1)$, которое должно быть каноническим:

$$\rho_1(q_1, p_1) = \int_{\Gamma_2} \rho(q, p) d\Gamma_2, \quad (2.43)$$

где Γ_2 – фазовое пространство термостата, являющееся подпространством фазового пространства объединенной системы Γ .

Поставим задачу убедиться в том, что распределение $\rho_1(q_1, p_1)$, вычисляемое по формуле (2.43), действительно будет каноническим.

Функция Гамильтона объединенной системы в приближении квазизамкнутости представляет собой сумму

гамильтонианов исследуемой системы и термостата:

$$H(q, p) = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) . \quad (2.44)$$

Микроканоническое распределение для объединенной системы с учетом этого можно записать в виде

$$\rho(q, p) = \alpha \delta (H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) - E) . \quad (2.45)$$

Поскольку функция $\rho(q, p)$ представляет собой произведение распределений двух квазизамкнутых подсистем:

$$\rho(q, p) = \rho_1(q_1, p_1) \rho_2(q_2, p_2) ,$$

можно перейти от распределения по состояниям к распределению по энергиям в соответствии с (1.52) для каждой из подсистем в отдельности. Перейдем к энергетическому распределению для термостата:

$$\rho(q_1, p_1, E_2) = \rho(q, p) \frac{d\Gamma_2}{dE_2} , \quad (2.46)$$

где E_2 – механическая энергия термостата, $\Gamma_2 = \Gamma_2(E_2)$ – фазовый объем, заключенный внутри эргодической поверхности:

$$H_2(q_2, p_2) = E_2 ,$$

и подставим (2.45-2.46) в (2.43):

$$\rho_1(q_1, p_1) = \alpha \int_0^{\infty} \delta (H_1(q_1, p_1) + E_2 - E) \frac{d\Gamma_2}{dE_2} dE_2 . \quad (2.47)$$

Отсюда, используя свойство δ -функции (2.2), получаем

$$\rho_1(q_1, p_1) = \alpha \left. \frac{d\Gamma_2}{dE_2} \right|_{E_2=E-H_1(q_1, p_1)} . \quad (2.48)$$

Дальнейшие преобразования требуют использования конкретной функции $\Gamma_2 = \Gamma_2(E_2)$, поэтому, прежде чем их проводить, необходимо принять определенную модель термостата.

С этой целью рассмотрим два типа классических систем: *идеальный газ* и система *невзаимодействующих линейных гармонических осцилляторов*. Идеальный газ с высокой степенью точности моделирует газообразное состояние при нормальных условиях, а при дополнительном учете взаимодействия между молекулами – газообразное состояние с большими плотностями, вплоть до жидкого состояния. Система не взаимодействующих осцилляторов описывает тепловые свойства кристаллической решетки. Таким образом, выбором указанных моделей мы охватываем весьма широкий круг природных состояний вещества.

Пусть система состоит из N не взаимодействующих частиц в объеме V . Для простоты будем учитывать лишь поступательные степени свободы (одноатомный идеальный газ). Найдем фазовый объем $\Gamma(E)$.

Функция Гамильтона описанной системы имеет вид

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2, \quad (2.49)$$

где p_i – составляющие импульсов частиц. Искомый объем Γ по определению равен

$$\Gamma = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H(q,p) < E} dq dp. \quad (2.50)$$

Поскольку гамильтониан (2.49) не зависит от координат, интегрирование по координатам каждой частицы распространяется на весь объем V :

$$\iiint_V dx_i dy_i dz_i = V.$$

Набор координат $\{q\}$ состоит из N троек x_i, y_i, z_i отдельных частиц. Поэтому интегрирование по всем координатам дает

$$\int dq = V^N. \quad (2.51)$$

В импульсном пространстве область интегрирования в (2.50) ограничена $3N$ -мерной сферой:

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE,$$

радиус которой

$$p = \sqrt{2mE}.$$

Объем такого $3N$ -мерного шара равен

$$\int_{H < E} dp = V_p = C_{3N} p^{3N} = C_{3N} (2mE)^{3N/2}, \quad (2.52)$$

где C_{3N} – коэффициент, зависящий от размерности пространства. Значение коэффициента C_{3N} и способ его вычисления можно найти, например, в [2, Прил. 4]. В частности, сопоставив известные формулы для площади круга и объема 3-мерного шара с (2.52), имеем $C_2 = \pi$, $C_3 = 4\pi/3$.

Принимая во внимание (2.51) и (2.52), для фазового объема (2.50) окончательно находим

$$\Gamma = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} (2mE)^{3N/2} = B_N V^N E^{3N/2}, \quad (2.53)$$

где B_N – коэффициент, зависящий от числа частиц в системе и их массы.

Вычислим теперь фазовый объем для системы N невзаимодействующих линейных гармонических осцилляторов:

$$\Gamma = \frac{1}{h^N} \int_{H(q,p) < E} dq dp. \quad (2.54)$$

Гамильтониан такой системы имеет вид

$$H(q, p) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{m} + \varkappa q_i^2 \right), \quad (2.55)$$

Область фазового пространства, ограниченная условием $H(q, p) < E$, для функции Гамильтона (2.55) имеет форму $2N$ -мерного эллипсоида. Осуществим замену переменных таким образом, чтобы эллипсоид деформировался в шар:

$$p'_i = \frac{p_i}{\sqrt{m}}; \quad q'_i = \sqrt{\alpha} q_i. \quad (2.56)$$

При этом (2.54) преобразуется к виду

$$\Gamma = \frac{1}{h^N} \int \frac{\partial(q, p)}{\partial(q', p')} dq' dp', \quad (2.57)$$

где интегрирование проводится по шару

$$\sum_{i=1}^N ((p'_i)^2 + (q'_i)^2) < 2E.$$

Вычислим якобиан преобразования:

$$\frac{\partial(q, p)}{\partial(q', p')} = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial q'_1} & \dots & \frac{\partial q_1}{\partial q'_N} & \frac{\partial q_1}{\partial p'_1} & \dots & \frac{\partial q_1}{\partial p'_N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial p_N}{\partial q'_1} & \dots & \frac{\partial p_N}{\partial q'_N} & \frac{\partial p_N}{\partial p'_1} & \dots & \frac{\partial p_N}{\partial p'_N} \end{vmatrix}.$$

Согласно (2.56), все недиагональные элементы обращаются в нуль, а диагональные элементы равны

$$\frac{\partial q_i}{\partial q'_i} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}; \quad \frac{\partial p_i}{\partial p'_i} = \sqrt{m}.$$

Для якобиана, таким образом, получаем

$$\frac{\partial(q, p)}{\partial(q', p')} = \left(\frac{m}{\alpha}\right)^{N/2} = \frac{1}{\omega_0^N}, \quad (2.58)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m}$ – собственная частота осциллятора.

Проводя интегрирование (2.57) по аналогии с (2.52), с учетом (2.58) получим

$$\Gamma = C_{2N} \left(\frac{2E}{h\omega_0}\right)^N = D_N E^N, \quad (2.59)$$

где коэффициент D_N зависит от числа осцилляторов и их собственной частоты.

Вернемся теперь к (2.48) и подставим в качестве Γ_2 фазовый объем идеального газа (2.53):

$$\Gamma_2 = B_{N_2} V^{N_2} E_2^{3N_2/2}.$$

Кроме того, в (2.48) необходимо осуществить предельный переход $N_2 \rightarrow \infty$, соответствующий устремлению к бесконечности размеров термостата:

$$\rho_1(q_1, p_1) \doteq \lim_{N_2 \rightarrow \infty} \frac{3}{2} N_2 \alpha B_{N_2} V^{N_2} (E - H_1(q_1, p_1))^{3N_2/2 - 1},$$

или, учитывая, что при $N_2 \rightarrow \infty$ энергия термостата практически становится равной энергии объединенной системы,

$$\rho_1(q_1, p_1) = \lim_{N_2 \rightarrow \infty} A_{N_2} E_2^{3N_2/2 - 1} \left(1 - \frac{H_1(q_1, p_1)}{E_2} \right)^{3N_2/2 - 1}. \quad (2.60)$$

Здесь A_{N_2} — коэффициент, зависящий только от параметров термостата.

Энергия термостата возрастает пропорционально количеству частиц. Это позволяет ввести величину Θ , определяемую равенством

$$E_2 = \frac{3}{2} N_2 \Theta \approx \left(\frac{3}{2} N_2 - 1 \right) \Theta. \quad (2.61)$$

Коэффициент $3/2$ введен здесь для того, чтобы в (2.60) можно было воспользоваться замечательным пределом

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{N} \right)^N = e^{-x}. \quad (2.62)$$

Предел произведения $A_{N_2} E_2^{3N_2/2 - 1}$ должен быть конечным:

$$\lim_{N_2 \rightarrow \infty} A_{N_2} E_2^{3N_2/2 - 1} = A,$$

так как конечна функция распределения $\rho_1(q_1, p_1)$. Учитывая это обстоятельство, а также (2.61) и замечательный предел (2.62), приводим (2.60) к виду

$$\rho_1(q_1, p_1) = A e^{-\frac{H_1(q_1, p_1)}{\Theta}}. \quad (2.63)$$

Одноатомный идеальный газ при числе атомов N_2 имеет $3N_2$ степеней свободы. Поэтому величина Θ (2.61) равна удвоенной энергии, приходящейся на одну степень свободы, то есть совпадает со введенной ранее статистической температурой (см. (2.22–2.23)).

Для осцилляторной модели подстановка фазового объема (2.59) в (2.48) и предельный переход к бесконечно большому термостату приводят к результату, аналогичному (2.60):

$$\rho_1(q_1, p_1) = \lim_{N_2 \rightarrow \infty} A_{N_2} E_2^{N_2 - 1} \left(1 - \frac{H_1(q_1, p_1)}{E_2} \right)^{N_2 - 1}. \quad (2.64)$$

Далее, рассуждая таким же образом, как в случае идеального газа, приходим к (2.63). Отличие состоит лишь в том, что для использования предела (2.62), в отличие от (2.61), необходимо выбрать следующую связь между энергией и числом частиц термостата:

$$E_2 = N_2 \Theta \approx (N_2 - 1) \Theta, \quad (2.65)$$

но на одну колебательную степень свободы, с учетом вклада кинетической и потенциальной энергии, как раз приходится средняя энергия, равная статистической температуре, так что Θ здесь также имеет смысл статистической температуры.

Таким образом, распределение вероятностей микросостояний системы в термостате при всех возможных микросостояниях термостата имеет вид (2.63), одинаковый для двух совершенно различных моделей термостата. Постоянная нормировки A зависит от макропараметров термостата, в том числе, от статистической температуры Θ , которая является общей для термостата и исследуемой системы.

Легко видеть, что полученное распределение есть не что иное, как каноническое распределение Гиббса (2.5).

Термодинамику, строящуюся на основе статистической теории, называют *статистической термодинамикой*. Фундаментальным аксиомам (началам) *феноменологической термодинамики* статистическая физика дает последовательное объяснение. Функции (параметры), фигурирующие в статистической термодинамике, имеют смысл функций макросостояния (статистических средних). Начнем изучение термодинамики со введения основных функций состояния.

■ 3.1. Внутренняя энергия

Одной из основных функций состояния в термодинамике является *внутренняя энергия* – среднее значение функции Гамильтона системы, которая покоится как целое:

$$\bar{E} = \int_{\Gamma} H(q, p, \lambda) \rho(q, p, \lambda) d\Gamma . \quad (3.1)$$

Внутренняя энергия зависит в общем случае от внешних параметров λ .

Для систем, подчиняющихся распределению Гиббса, согласно (2.5), \bar{E} , кроме параметров λ , зависит также от статистической температуры Θ .

Для замкнутых систем, подчиняющихся микроканоническому распределению (2.1), внутренняя энергия, очевидно, равна фиксированной энергии системы E .

Каким бы образом не изменялось макросостояние системы, если выполняется условие, что начальное и конечное состояния равновесны, изменение внутренней энергии зависит только от параметров конечного

и начального состояний, так как любая функция макросостояния в равновесии однозначно определяется (для квазизамкнутой, и, в пределе, — замкнутой системы) статистической температурой и набором внешних параметров.

В дальнейшем мы будем обозначать внутреннюю энергию E (без знака усреднения), если по логике изложения не требуется отличия от обозначения энергии микросостояния системы.

Если в качестве функции распределения в (3.1) подставить распределение Гиббса:

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} H(q, p, \lambda) e^{-\frac{H(q, p, \lambda)}{\Theta}} d\Gamma$$

и представить интеграл в правой части равенства как

$$\begin{aligned} & \int_{\Gamma} H(q, p, \lambda) e^{-\frac{H(q, p, \lambda)}{\Theta}} d\Gamma = \\ & = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(q, p, \lambda)}{\Theta}} d\Gamma = \Theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \Theta}, \end{aligned}$$

то получим связь между внутренней энергией системы, подчиняющейся каноническому распределению, и статистическим интегралом (суммой):

$$\bar{E} = \frac{\Theta^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \Theta} = \Theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta}. \quad (3.2)$$

■ 3.2. Энтропия

Рассмотрим замкнутую равновесную классическую систему. Энтропией S такой системы будем называть функцию

$$S = k \ln \Gamma, \quad (3.3)$$

где k — постоянная Больцмана, Γ — фазовый объем, заключенный внутри эргодической поверхности $H(q, p) = E$.

Для квазизамкнутой системы в соответствии с условием

$$\Delta E \ll E$$

энергетическая функция распределения $\rho(E)$, очевидно, будет иметь острый максимум вблизи \bar{E} (см. рис. 3.2.1). Распределение по состояниям также будет иметь значения, заметно отличающиеся от нуля лишь в узком слое фазового пространства, прилегающем к эргодической поверхности $H(q, p) = \bar{E}$. Введем ширину энергетического распределения ΔE в соответствии с равенством:

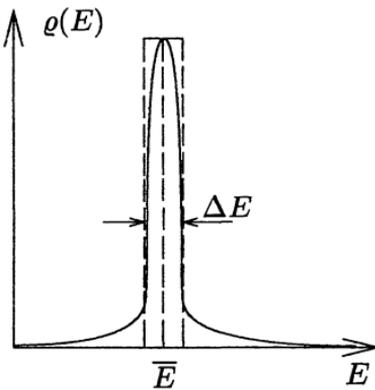


Рис. 3.2.1

$$\rho(\bar{E}) \Delta E = 1. \quad (3.4)$$

Это будет ширина прямоугольника единичной площади с высотой, равной максимальному значению $\rho(E)$ (см. рис. 3.2.1).

Для распределения по состояниям аналогичным образом введем слой $\Delta\Gamma$, прилегающий к эргодической поверхности $H(q, p) = \bar{E}$:

$$\rho(q, p)|_{H(q, p) = \bar{E}} \Delta\Gamma = 1. \quad (3.5)$$

По смыслу это — объем слоя в области максимального значения функции распределения по состояниям $\rho(q, p)|_{H(q, p) = \bar{E}}$, в котором находятся практически все микросостояния с отличной от нуля вероятностью. Фазовый объем $\Delta\Gamma$ является функцией состояния, зависящей от средней энергии системы (внутренней энергии). Он однозначно связан с шириной энергетического распределения ΔE и может быть определен по одной из следующих формул:

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma &= (\rho(q, p)|_{H=\bar{E}})^{-1} = \\ &= \frac{d\Gamma}{dE} \Big|_{H=\bar{E}} \Delta E = \frac{1}{\rho(\bar{E})} \frac{d\Gamma}{dE} \Big|_{H=\bar{E}}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Энтропией равновесной квазизамкнутой системы будем называть функцию состояния

$$S = k \ln \Delta \Gamma . \quad (3.7)$$

На первый взгляд, формулы (3.3) и (3.7) не согласуются между собой. Действительно, замкнутая и квазизамкнутая системы по своим физическим свойствам должны быть близки, однако определения энтропии отличаются существенно. На самом деле, для многомерных пространств объем, заключенный внутри замкнутой поверхности (Γ), практически не отличается от объема тонкого слоя, прилегающего к поверхности ($\Delta \Gamma$), причем, чем больше число измерений пространства, тем тоньше может быть этот слой. Докажем это на примере N -мерного шара (см. также [2, Прил. 5]).

Объем N -мерного шара радиуса R равен

$$V_N = C_N R^N .$$

Слой толщиной ΔR , прилегающий к поверхности шара, имеет объем

$$\begin{aligned} \Delta V_N &= C_N R^N - C_N (R - \Delta R)^N = \\ &= C_N R^N \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R} \right)^N \right] . \end{aligned}$$

Пусть толщина слоя уменьшается с ростом N : $\Delta R = \alpha/N$, тогда

$$\left(1 - \frac{\Delta R}{R} \right)^N = \left(1 - \frac{\alpha}{NR} \right)^N \approx e^{-\alpha/R} ,$$

где использован замечательный предел (2.62). В результате для объема шарового слоя имеем

$$\Delta V_N = V_N \left(1 - e^{-\alpha/R} \right) .$$

Выбирая $\alpha \gg R$, можно сделать ΔV_N сколь угодно близким к V_N , а зависимость $\Delta R = \alpha/N$ указывает на

то, что при фиксированной α (фиксированной степени точности сравнения ΔV_N и V_N) толщина слоя быстро уменьшается с ростом размерности пространства.

Полученную закономерность можно дополнительно пояснить следующим образом. Зависимости фазового объема от энергии для идеального газа и системы невзаимодействующих гармонических осцилляторов, полученные в параграфе 2.4 (см. (2.53) и (2.59)), являются степенными с очень большим показателем степени (порядка числа частиц в системе)¹. Поэтому небольшое (но конечное) приращение аргумента приводит к столь большому приращению функции, что оно практически оказывается равным самому ее значению.

Более того, при дифференцировании такой функции по энергии уменьшение показателя степени на единицу пренебрежимо мало по сравнению с самим показателем, поэтому производная $d\Gamma/dE$ отличается от $\Gamma(E)$ постоянным множителем, а их логарифмы – постоянным слагаемым. Это позволяет, определяя энтропию с точностью до постоянного слагаемого, использовать в (3.3) или (3.7) вместо Γ или $\Delta\Gamma$ производную $d\Gamma/dE$. Такая своеобразная "нечувствительность" энтропии по отношению к использованию в ее определении различных функций была замечена еще Больцманом (нечувствительность энтропии по Больцману).

Для равновесной квазизамкнутой квантовой системы по аналогии с (3.4–3.5) можно ввести ширину энергетического распределения ΔE и соответствующее ей число квантовых состояний Δn :

$$W(\bar{E}) \Delta E = 1; \quad w(\bar{E}) \Delta n = 1. \quad (3.8)$$

Величина Δn , называемая *статистическим весом макросостояния*, является функцией состояния, аналогичной классическому фазовому объему $\Delta\Gamma$:

$$\Delta n = (w(\bar{E}))^{-1} = g(\bar{E}) \Delta E = \frac{g(\bar{E})}{W(\bar{E})}, \quad (3.9)$$

где $g(\bar{E}) = dn(\bar{E})/dE$ – плотность состояний вблизи энергии \bar{E} .

¹ Такая зависимость характерна для всех классических систем с большим числом частиц.

Энтропией квазизамкнутой квантовой системы называется функция

$$S = k \ln \Delta n , \quad (3.10)$$

которая, согласно (3.9), зависит от внутренней энергии (и внешних параметров).

В случае замкнутой системы под Δn нужно понимать число состояний с энергией E . При этом система разбивается на квазизамкнутые подсистемы с энергиями E_α и статистическими весами Δn_α . Переход любой из подсистем в новое микросостояние при фиксированных микросостояниях остальных подсистем означает изменение микросостояния всей системы, поэтому Δn определяется как произведение статистических весов подсистем:

$$\Delta n = \prod_{\alpha} \Delta n_{\alpha} , \quad \text{при условии, что} \quad E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} . \quad (3.11)$$

При так называемом квазиклассическом описании квантовые микросостояния вводятся как ячейки в фазовом пространстве классической системы, построенные на минимальных неопределенностях. Согласно соотношению Гейзенберга:

$$\Delta q_i \Delta p_i \geq h ,$$

где h – постоянная Планка, микросостояния в пределах фазовой области, соответствующей минимальным неопределенностям:

$$\Delta q \Delta p = \prod_{i=1}^s \Delta q_i \Delta p_i = h^s ,$$

неразличимы. Это означает, что на такую фазовую ячейку приходится одно квантовое микросостояние. В определении безразмерного фазового объема (1.6)

$$d\Gamma = \frac{dq dp}{h^s} = \frac{1}{h^s} \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

была использована произвольная постоянная h с размерностью действия. Если теперь в качестве h брать постоянную Планка, то одному квантовому состоянию будет соответствовать ячейка объемом $\delta\Gamma = 1$. Тогда объем фазового слоя $\Delta\Gamma$ в (3.7) равен числу квантовых состояний Δn в этом слое, то есть классическое (3.7) и квантовое (3.10) определения энтропии совпадают.

При разбиении системы на квазизамкнутые подсистемы их статистические веса перемножаются (см. (3.11)). Согласно вышесказанному, в классическом случае должны перемножаться фазовые объемы подсистем:

$$\Delta\Gamma = \prod_{\alpha} \Delta\Gamma_{\alpha}. \quad (3.12)$$

Для локальных объемов в виде параллелепипедов последнее является прямым следствием ортогональности фазовых подпространств по отношению друг к другу. Для объемов фазовых слоев, прилегающих к эргодическим поверхностям $H_{\alpha}(q_{\alpha}, p_{\alpha}) = \bar{E}_{\alpha}$, (3.12) можно пояснить следующим образом. Фазовый слой подсистемы определяется согласно (3.5):

$$\rho(q_{\alpha}, p_{\alpha})|_{H_{\alpha}=\bar{E}_{\alpha}} \Delta\Gamma_{\alpha} = 1.$$

Перемножая данные уравнения для всех подсистем и учитывая статистическую независимость, получим

$$\prod_{\alpha} \rho(q_{\alpha}, p_{\alpha})|_{H_{\alpha}=\bar{E}_{\alpha}} \Delta\Gamma_{\alpha} = \rho(q, p)|_{H=\sum \bar{E}_{\alpha}} \prod_{\alpha} \Delta\Gamma_{\alpha} = 1.$$

Сравнивая последнее равенство с (3.5), приходим к (3.12).

Подставляя (3.12) и (3.11) в определения энтропии (3.7) и (3.10), получаем свойство аддитивности энтропии:

$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \quad (3.13)$$

– энтропия системы равна сумме энтропий квазизамкнутых подсистем.

Вычислим энтропию идеального газа, пользуясь выражением для его фазового объема (2.53):

$$\Gamma = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} (2mE)^{3N/2} = B_N V^N E^{3N/2}.$$

Подставляя данное выражение в (3.3), получим

$$S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln E + k \ln B_N . \quad (3.14)$$

Аддитивность энтропии предполагает следующий вид зависимости от числа частиц и аддитивных параметров V и E :

$$S = N \sigma \left(\frac{V}{N}, \frac{E}{N} \right) , \quad (3.15)$$

где σ – удельная энтропия (энтропия, приходящаяся на одну частицу). Действительно, если выразить из (3.15) объем или энергию, то для них получатся аналогичные зависимости: произведение числа частиц на соответствующую удельную величину (объем или энергию), что отражает их аддитивность. Легко видеть, что при ином виде функции $S(N)$ не будет обеспечена аддитивность по крайней мере какого-либо одного из параметров.

Для того, чтобы энтропия (3.14) соответствовала зависимости (3.15), необходимо, чтобы коэффициент B_N был функцией N следующего вида:

$$B_N = \alpha \frac{A^N}{N^{5N/2}} , \quad (3.16)$$

где α и A – постоянные величины (или, по крайней мере, медленно меняющиеся функции N).

На самом деле вычисление коэффициента C_{3N} в выражении для фазового объема приводит (см. [2, Прил. 3,4]) для B_N к зависимости

$$B_N = \alpha \frac{A^N}{N^{3N/2}} .$$

Для устранения полученного несоответствия необходимо вспомнить замечание, сделанное в конце параграфа 1.3. Неразличимость микрочастиц приводит к тому, что каждому микросостоянию в фазовом пространстве соответствуют $N!$ различных точек, отличающихся перестановками частиц. Поэтому всюду, где проводится интегрирование по микросостояниям системы, в частности, при вычислении фазовых объемов,

конечный результат необходимо делить на $N!$. До сих пор мы пренебрегали этим обстоятельством, так как оно сводится к перенормировке функции распределения и величины фазового объема, но в вопросе об аддитивности энтропии оно оказывается существенным.

Если в выражении для фазового объема идеального газа добавить множитель $1/N!$ и учесть формулу Стирлинга:

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N,$$

то зависимость $B_N(N)$ (3.16) будет получена, и, следовательно, будет обеспечена аддитивность энтропии.

Установленная выше аналогия между классическим фазовым объемом и квантовым статистическим весом, строго говоря, также должна предполагать деление фазового объема на $N!$, поскольку в основополагающих принципах квантовой механики неразличимость микрочастиц изначально играет принципиальную роль и при вычислении статистического веса учитывается автоматически. Поэтому в квазиклассическом методе квантовых ячеек будет иметь место равенство

$$\Delta n = \frac{\Delta \Gamma}{N!}. \quad (3.17)$$

Свойство аддитивности позволяет распространить понятие энтропии, введенное нами для равновесных систем, на неравновесные системы. Под энтропией неравновесной системы понимается сумма энтропий равновесных подсистем. В соответствии с этим фазовый объем неравновесной системы $\tilde{\Gamma}$ будет равен произведению фазовых объемов равновесных подсистем. Заметим, однако, что данное обобщение возможно только для состояний неполного равновесия.

Введем еще одно определение энтропии, которое часто используется в литературе:

$$S = -k \int_{\Gamma} \rho(q, p) \ln \rho(q, p) d\Gamma = -k \overline{\ln \rho(q, p)}. \quad (3.18)$$

микросостояниям. Для равновесной системы, согласно (1.50), логарифм функции распределения равен

$$\ln \rho(q, p) = \alpha + \beta H(q, p),$$

а его среднее значение (см. (3.6))

$$\overline{\ln \rho(q, p)} = \alpha + \beta \overline{H(q, p)} = \ln \rho(q, p)|_{H=\overline{E}} = -\ln \Delta \Gamma.$$

Подставляя последний результат в (3.18), приходим к (3.7). Таким образом, определения энтропии (3.7) и (3.18) для равновесной системы эквивалентны. Но (3.18) может использоваться и для неравновесной системы, так как функция распределения определена и в этом случае.

Энтропия квазизамкнутой системы, так же как и внутренняя энергия, может быть выражена через статистический интеграл (сумму). Рассмотрим, например, квантовое определение энтропии (3.10). Согласно (3.9) $\Delta n = 1/w(\overline{E})$, поэтому для распределения Гиббса

$$S = -k \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\frac{\overline{E}}{\Theta}} \right) = k \left(\ln Z + \frac{\overline{E}}{\Theta} \right), \quad (3.19)$$

откуда с учетом (3.2) получаем

$$S = k \left(\ln Z + \Theta \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta} \right) = k \frac{\partial}{\partial \Theta} (\Theta \ln Z). \quad (3.20)$$

3.3. Закон возрастания энтропии

Согласно (3.18), для замкнутой равновесной системы энтропия не будет изменяться с течением времени, так как функция распределения стационарна. Для равновесной квазизамкнутой системы энтропия вместе с функцией распределения может быть неизменной или медленно меняющейся (по отношению к временам релаксации) функцией времени. Наконец, для неравновесной системы энтропия будет зависеть от времени.

Оказывается, что энтропия замкнутой неравновесной системы всегда возрастает и достигает максимального значения в состоянии равновесия:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (3.21)$$

Этот закон, называемый *законом возрастания энтропии*, был установлен Клаузиусом еще в рамках феноменологической термодинамики, а его статистическое обоснование впервые было дано Больцманом.

Энтропия может трактоваться как мера "хаоса" в системе. Действительно, чем больше фазовый объем в (3.3) или в (3.7), то есть чем большее количество микросостояний соответствует данному макросостоянию, тем больше энтропия. Если система при том же значении энергии более упорядочена, то есть в ней реализуется меньшее количество микросостояний, то фазовый объем и энтропия такой системы будут меньше.

С течением времени, как мы знаем, неравновесный ансамбль, описывающий замкнутую систему, необратимо стремится к равновесному распределению.

Пусть, например, цилиндрический сосуд разделен подвижным поршнем на две части, одна из которых заполнена газом, а в другой создан вакуум. В результате свободного перемещения поршня газ заполнит весь сосуд. Заменим мысленно переход к равновесию через неравновесные промежуточные состояния переходом через состояния неполного равновесия. Для этого нужно заменить свободное движение поршня на квазистатическое расширение с сохранением энергии. Тогда отношение фазового объема $\tilde{\Gamma}$ в промежуточном состоянии к фазовому объему Γ в конечном состоянии полного равновесия в соответствии с (2.53) будет равно

$$\tilde{\Gamma}/\Gamma = (V/V_0)^N,$$

где V — объем заполненной части сосуда, V_0 — весь объем сосуда.

Легко видеть, что отношение $\tilde{\Gamma}/\Gamma$ монотонно увеличивается, стремясь к единице. Это означает, что энтропия газа при переходе к полному равновесию возрастает и достигает максимума в конечном состоянии, после

чего макроскопический процесс прекращается. Возвращаясь к процессу с неравновесными промежуточными состояниями, можно утверждать, что начальное и конечное значения энтропии в нем будут такими же, как в квазистатическом процессе с постоянной энергией, поскольку соответствуют одним и тем же начальному и конечному макросостояниям. Значения энтропии в промежуточных состояниях могут отличаться, но монотонность ее возрастания (с точностью до флуктуаций) в том и другом случае обеспечивается монотонностью возрастания объема.

Приведенный пример наглядно демонстрирует общую закономерность протекания необратимого процесса при постоянной энергии (в замкнутой системе). Действительно, равновесное состояние соответствует наиболее хаотичному распределению по микросостояниям (наибольшему фазовому объему) при заданной энергии, следовательно, при переходе к равновесию энтропия возрастает.

Более строгое обоснование закона возрастания энтропии возможно на основе *кинетического уравнения Больцмана* (*H-теорема* Больцмана; см. параграф 8.3).

Подчеркнем, что самопроизвольный переход к равновесию с возрастанием энтропии в общем случае будет иметь место только в замкнутой системе. В случае незамкнутой системы внешнее воздействие может изменить протекание процесса произвольным образом, в том числе перевести равновесную систему в неравновесное состояние или поддерживать неравновесное состояние в течение длительного времени.

Закон возрастания энтропии противоречит основам классической механики, с точки зрения которой прямой и обратный процессы в замкнутой системе равноправны, поскольку уравнения механики не меняются при обращении направления хода времени (замене $t \rightarrow -t$). Так, если в какой-то момент времени поменять направление скоростей всех молекул на противоположные ($\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$), то по законам механики дальнейшее движение системы должно проходить по той же фазовой траектории, но в противоположном направлении (как при обратном прокручивании киноленты). В частности,

возрастание энтропии должно смениться убыванием (*парадокс обратимости Лошмидта*).

Другой яркий пример несоответствия между законом возрастания энтропии и представлениями механики носит название *парадокса возврата Цермело*. Он основан на *теореме возврата Пуанкаре*, которая заключается в том, что фазовая траектория замкнутой системы на эргодической поверхности, проходящая через точку (q, p) , спустя конечное время T пройдет сколь угодно близко от этой точки (чем меньше задается окрестность точки (q, p) , через которую должна пройти фазовая траектория, тем больше будет время T). Данное утверждение в рамках законов классической механики доказывается строго. Из теоремы возврата следует, что произвольное состояние системы квазипериодически через конечные промежутки времени будет воспроизводиться сколь угодно точно. Но это противоречит закону возрастания энтропии, согласно которому самопроизвольный обратный переход из равновесного состояния в неравновесное невозможен.

Описанные парадоксы неразрешимы в рамках классической механики, но это и неудивительно, поскольку, как мы неоднократно отмечали, статистическая теория в своей основе содержит положения, которые принципиально не могут быть обоснованы с позиций механики.

В то же время в рамках статистического определения энтропии парадоксы Лошмидта и Цермело могут быть объяснены. В соответствии с (3.18), статистическая энтропия определена тогда, когда задано распределение по микросостояниям, то есть задано *макросостояние*, функцией которого и является энтропия. Точное зеркальное обращение фазовой траектории в парадоксе Лошмидта возможно лишь в рамках механического детерминизма, но тогда представление о функции распределения и энтропии теряют смысл. При признании априорной вероятности обращение фазовой траектории означает обращение последовательности *микросостояний* в пределах временного интервала порядка времени релаксации системы, из которого вовсе не следует обратной во времени эволюции энтропии. Напротив, движение по прямой и обратной фазовым траек-

ториям обеспечит одинаковую частоту прохождения микросостояний за время релаксации, то есть одни и те же априорные вероятности и одну и ту же функцию распределения.

Возврат в окрестность некоторого микросостояния в парадоксе Цермело не означает воспроизведение значения энтропии, являющейся функцией макросостояния. Здесь вновь нужно отметить, что при отказе от представлений об априорных вероятностях понятие макросостояния и энтропии теряет смысл.

Расчеты, проведенные Больцманом, показали, что время возврата Пуанкаре несопоставимо с реальными временами релаксации. Так, для системы, содержащей 10^{18} молекул газа в 1 см^3 , при точности воспроизведения начальных условий (10^{-7} см для положений молекул и 10^2 см/сек для их скоростей) период возврата Пуанкаре $T > 10^{19^{19}}$ лет. Вероятность в течение промежутка времени t обнаружить систему вернувшейся в начальное состояние равна t/T . С физической точки зрения говорить о столь малой величине не имеет смысла.

Наличие необратимых процессов в природе и связанное с ними возрастание энтропии имеют надежные экспериментальные подтверждения. Простейшими примерами могут служить описанное выше расширение газа в пустоту, самопроизвольный переход тепла от горячего тела к холодному, затухание звуковой волны с установлением постоянной плотности вещества в среде и т. д.

В реальных процессах возрастание энтропии при переходе к равновесию носит статистический характер, то есть возможны случайные отклонения от монотонного увеличения S (флуктуации), но вероятность таких отклонений тем меньше, чем больше их величина. Относительные флуктуации энтропии в системах с большим числом частиц крайне малы (пропорциональны $1/\sqrt{N}$, см. параграф 1.6).

Наиболее известным парадоксом, связанным с законом возрастания энтропии, является, пожалуй, *проблема тепловой смерти Вселенной*. Вселенная в целом, будучи замкнутой системой (любой воображаемый внешний объект может быть, очевидно, включен в состав Вселенной), должна стремиться к состоянию полного

равновесия, при котором невозможны никакие макроскопические движения, никакие упорядоченные системы типа звезд и планет или живых организмов.

Парадокс заключается в том, что при необратимом характере эволюции неизбежным является не только определенное конечное состояние, но и некоторое начальное состояние с минимальной энтропией (наибольшей степенью упорядоченности системы с заданной энергией). При этом причина возникновения начального (максимально упорядоченного) состояния не может быть внутренней (исходить от объекта или объектов, являющихся частью замкнутой системы).

Для сравнения – в ньютоновской картине мира, поскольку прямой и обратный процессы равноправны, эволюция замкнутой Вселенной может быть сколь угодно длительной как в будущем, так и в прошлом.

Имеются различные подходы к разрешению парадокса тепловой смерти. Выделим, в частности, два принципиально различных подхода.

1. Гипотеза о Вселенной как гигантской флуктуации на фоне всеобщего равновесия (*Больцман*).

2. Вывод о том, что Вселенная не может считаться замкнутой системой, так как гравитационные поля, источниками которых являются внутренние объекты, формально не могут считаться внутренними, поскольку, согласно общей теории относительности, явно зависят от времени (*Ландау и Лифшиц*) (см. [1, § 8])¹.

Главным, на наш взгляд, философским содержанием проблемы тепловой смерти является исторически первая научная постановка вопроса о происхождении Вселенной. Данный вопрос к настоящему времени, с учетом новых научных данных, приобрел более широкий характер, но не может считаться окончательно разрешенным. В рамках проблемы происхождения Вселенной в современном ее виде парадокс тепловой смерти уже не столь актуален и может быть отнесен, скорее, к объектам исследования истории создания естественнонаучной картины мира.

Самопроизвольный переход замкнутой системы в состояние равновесия в статистическом смысле (с уче-

¹ В нерелятивистской механике внутренние поля системы не могут быть явными функциями времени.

том флуктуаций) может трактоваться как переход в наиболее вероятное макросостояние. Понятие вероятности макросостояния или термодинамической вероятности естественно связать с мерой хаотичности распределения по микросостояниям. Больцман назвал термодинамической вероятностью W_T количество микросостояний, реализующихся в заданном макросостоянии. По смыслу данная величина совпадает со статистическим весом квантовой системы. При этом (3.10) принимает вид известного принципа Больцмана:

$$S = k \ln W_T . \quad (3.22)$$

Для классической системы термодинамическая вероятность, очевидно, должна быть пропорциональна фазовому объему системы, однако для определения коэффициента пропорциональности необходимо задать некую фазовую ячейку достаточно малого, но конечно-го объема $\delta\Gamma$, соответствующую одному микросостоянию. Тогда

$$W_T = \frac{\Delta\Gamma}{\delta\Gamma} .$$

При учете квантовой неопределенности фазовая ячейка $\delta\Gamma$ вводится естественным образом, однако классическая механика не дает способа деления фазового пространства на ячейки конечного объема. Более того, введение дискретных микросостояний противоречит классическим представлениям о непрерывности функций $q(t)$ и $p(t)$.

Численное значение $\delta\Gamma$ несущественно, так как определение W_T с точностью до постоянного множителя, согласно (3.22), приводит к определению энтропии с точностью до постоянного слагаемого, что с точки зрения термодинамики вполне достаточно. Принципиально важно, однако, что для задания вероятности макросостояния в классической статистике требуется сопоставить каждому микросостоянию конечный фазовый объем. С точки зрения исторического развития понятий и моделей физики это обстоятельство является, по видимому, первым указанием на необходимость введения представлений о дискретных микросостояниях.

3.4. Обратимые и необратимые процессы

Изменение внешних параметров приводит к изменению макросостояния системы, которое задается значениями внешних и так называемых *внутренних параметров*, то есть функций макросостояния, характеризующих саму систему. Внутренние параметры являются средними статистическими от функций координат и импульсов частиц системы и внешних параметров.

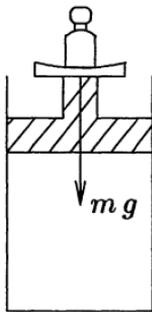


Рис. 3.4.1

Заметим, что разделение термодинамических параметров на внутренние и внешние зависит от конкретных условий задачи. Один и тот же параметр в различных задачах может выступать в качестве внешнего или внутреннего. Если, например, объем сосуда с газом изменяется в результате перемещения поршня, то внешним параметром является объем газа, а его давление – внутренним параметром, зависящим от внешнего параметра (объема) и температуры системы.

С другой стороны, если нагружать поршень гирьками различной массы, как показано на рис. 3.4.1, то в этом случае заданным извне параметром будет давление, а объем газа под поршнем становится внутренним параметром.

Термодинамика изучает поведение систем под действием изменяющихся внешних условий. Процесс изменения состояния системы может быть *обратимым* или *необратимым*. Если при изменении внешнего параметра в прямом и обратном направлении система проходит через одни и те же промежуточные макросостояния (в прямом и обратном направлении), то такой процесс называется *обратимым*.

Если при прямом и обратном изменении внешнего параметра система проходит через различные макросостояния, то происходящий в ней процесс *необратим*.

Все необратимые процессы в замкнутой системе сопровождаются возрастанием энтропии. Для квази-замкнутой системы изменение энтропии на участке необратимого процесса всегда больше, чем на соответ-

ствующем участке обратимого процесса с такими же значениями внутренних и внешних макропараметров в начальном и конечном состояниях. То есть к изменению энтропии в обратимом процессе, которое может быть как положительным, так и отрицательным, в случае необратимого процесса добавляется положительный вклад за счет необратимости.

Связь необратимости с возрастанием энтропии указывает на то, что промежуточные состояния в обратимом процессе являются равновесными, а в необратимом процессе – неравновесными.

Для того, чтобы процесс был обратимым, внешние условия должны меняться достаточно медленно, чтобы равновесие в системе успевало установиться до того, как произойдет заметное изменение внешнего параметра. Количественный критерий обратимости процесса фактически уже был использован нами при обсуждении необходимых условий равновесия квазизамкнутой системы (см. (1.35)). Он устанавливает, что скорость изменения внешнего параметра должна быть намного меньше, чем отношение этого параметра к характерному времени релаксации системы:

$$\frac{d\lambda_k}{dt} \ll \frac{\lambda_k}{\tau}.$$

В связи с этим обратимые процессы называют также *квазистатическими*, подчеркивая тем самым, что промежуточные состояния в этих процессах такие, какие были бы при данных значениях внешних параметров, если бы они вообще не менялись.

Поясним критерий обратимости на простом примере. Пусть газ в сосуде подвергается периодическому сжатию и расширению посредством перемещения поршня. При "медленном" движении поршня равномерность распределения молекул в объеме практически не нарушается, и, следовательно, при прямом и обратном перемещениях поршня газ проходит через одни и те же промежуточные состояния, то есть процесс обратим. При быстром движении поршня в прямом и обратном направлении промежуточные состояния газа будут различными – при сжатии под поршнем будет образовать-

ваться уплотнение газа, а при расширении – разрежение. Такой процесс уже будет необратимым.

Установление равномерности распределения молекул в объеме газа связано со скоростью распространения акустической волны, поэтому понятия "медленно" и "быстро" для движения поршня здесь нужно рассматривать по отношению к скорости звука. С учетом этого ясно, что реальные поршневые механизмы, например, в двигателях автомобилей, удовлетворяют критерию обратимости.

■ 3.5. Температура

Понятие абсолютной температуры T можно ввести на основе теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы, назвав абсолютной температурой меру средней кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы (см. (2.22–2.23)):

$$\bar{\epsilon}_{\text{кин}} = \frac{kT}{2}, \quad T = \frac{\Theta}{k}. \quad (3.23)$$

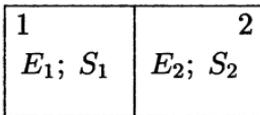


Рис. 3.5.1

Однако равномерное распределение энергии по степеням свободы имеет место лишь для классических систем, поэтому приведенное выше определение температуры теряет смысл для систем, подчиняющихся законам квантовой механики.

Закон возрастания энтропии позволяет ввести универсальное определение абсолютной температуры, удовлетворяющее (3.23) и не зависящее от того, какой механикой, классической или квантовой, описывается движение системы.

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из двух квазизамкнутых подсистем. Внутренние энергии подсистем обозначим E_1 и E_2 , их энтропии – S_1 и S_2 (см. рис. 3.5.1). Энергия и энтропия объединенной системы соответственно равны

$$E = E_1 + E_2; \quad S = S_1 + S_2.$$

Пусть равновесие между подсистемами отсутствует, но каждая из них сама по себе находится в равновесном состоянии, и пусть переход к полному равновесию происходит при постоянных внешних параметрах λ . При перераспределении энергии между подсистемами в силу замкнутости объединенной системы ($E = const$) независимой переменной будет одна из энергий E_1 или E_2 , а между их приращениями за промежуток времени dt будет существовать связь:

$$dE_1 + dE_2 = 0. \quad (3.24)$$

Будем считать энтропию объединенной системы функцией энергии E_1 , тогда¹

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\lambda_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right)_{\lambda_2} \right] \frac{dE_1}{dt} = \\ &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\lambda_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\lambda_2} \right] \frac{dE_1}{dt}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

где учтено, что $dE_1 = -dE_2$, λ_1 и λ_2 – наборы внешних параметров первой и второй подсистем.

Пусть энергия передается от первой подсистемы ко второй ($dE_1/dt < 0$). Производная dS/dt в соответствии с законом возрастания энтропии всегда положительна, поэтому из (3.25) получаем:

$$\text{при } \frac{dE_1}{dt} < 0 \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\lambda_1} < \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\lambda_2}. \quad (3.26)$$

При противоположном направлении передачи энергии аналогичные рассуждения приводят к неравенству

$$\text{при } \frac{dE_1}{dt} > 0 \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\lambda_1} > \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\lambda_2}. \quad (3.27)$$

¹ В обозначениях частных производных термодинамических функций принято указывать параметр или параметры, которые при дифференцировании сохраняются постоянными. Здесь и далее обозначение $(\partial X/\partial Y)_Z$ понимается в смысле $\partial X(Y, Z)/\partial Y$, где Z может быть параметром или списком параметров.

В промежуточном случае, очевидно, неравенства (3.26) и (3.27) переходят в равенство. Но этот случай соответствует достижению полного равновесия, то есть имеем

$$\text{при } \frac{dS}{dt} = 0 \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\lambda_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\lambda_2}. \quad (3.28)$$

Таким образом, оказывается, что соотношение между производными $(\partial S_1/\partial E_1)_{\lambda_1}$ и $(\partial S_2/\partial E_2)_{\lambda_2}$ однозначно определяется направлением энергообмена между подсистемами в условиях нашей задачи.

Назовем температурой величину, указывающую направление обмена энергией между подсистемами замкнутой системы при постоянных внешних параметрах, а именно потребуем, чтобы энергия всегда передавалась от подсистемы с большей температурой к подсистеме с меньшей температурой. Из приведенных выше рассуждений ясно, что данному определению в общем случае соответствует монотонно возрастающая функция производной $(\partial E/\partial S)_{\lambda}$, например линейная функция

$$t^0 = \alpha \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\lambda} + \beta, \quad (3.29)$$

где α и β – постоянные величины, и $\alpha > 0$. Действительно, из (3.25–3.29) имеем

$$\begin{aligned} \text{при } \frac{dE_1}{dt} < 0 \quad \left(1 \xrightarrow{E} 2 \right) \quad & \text{и } t_1^0 > t_2^0; \\ \text{при } \frac{dE_1}{dt} > 0 \quad \left(1 \xleftarrow{E} 2 \right) \quad & \text{и } t_1^0 < t_2^0; \\ \text{при } \frac{dS}{dt} = 0 \quad \left(1 \leftrightarrow 2 \right) \quad & \text{и } t_1^0 = t_2^0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

(в скобках указано направление передачи энергии от подсистемы к подсистеме).

Константа β в (3.29) задает, очевидно, начало отсчета линейной температурной шкалы, а константа α – единицу измерения температуры.

Убедимся, что величина

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\lambda} \quad (3.31)$$

будет соответствовать температуре в *абсолютной термодинамической шкале*.

Энтропия при постоянных внешних параметрах является монотонно возрастающей функцией средней энергии. Это видно, в частности, из (3.19). Отсюда следует, что температура T (3.31) не может быть отрицательной, то есть началом отсчета ее шкалы является *абсолютный нуль*.

Дифференцируя (3.19) по \bar{E} при постоянных внешних параметрах и учитывая (3.31), получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{E}}\right)_\lambda = \frac{k}{\Theta} = \frac{1}{T},$$

откуда приходим к (3.23). Постоянная Больцмана k представляет собой коэффициент, переводящий температуру, измеренную в абсолютной термодинамической шкале, в энергетические единицы. Но Θ имеет размерность энергии, поэтому единицей измерения T в (3.31) является градус Кельвина, а статистическая температура, формально введенная в распределении Гиббса (2.5), приобретает смысл термодинамической температуры, измеренной в энергетических единицах.

Если измерять температуру в единицах энергии, как это делается в [1], то во всех приведенных выше выражениях нужно положить $k = 1$.

Температура является функцией макросостояния, ее значения в состоянии равновесия, согласно (3.30), одинаковы для всей системы и для любой ее макроскопической части. В неравновесном состоянии температура теряет смысл, хотя для неполного равновесия она может быть введена для каждой из подсистем в отдельности (как, например, в рассмотренной выше задаче).

Параметры, принимающие одинаковое значение для макроскопических частей равновесной системы, называются *интенсивными*. К интенсивным параметрам относятся также удельные величины (см. (3.15)), плотность частиц N/V и вообще любое частное двух аддитивных функций состояния, относящихся к одной и той же системе.

В дальнейшем, если это не оговаривается особо, будем рассматривать так называемые простые системы,

то есть системы с единственным внешним параметром, в качестве которого чаще всего выступает объем. В случае простых систем во всех выражениях, содержащих набор внешних параметров λ , его нужно заменить на объем V .

Найдем связь температуры одноатомного идеального газа и его внутренней энергии. Из выражения для энтропии как функции E и V (3.14) с учетом (3.31) находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{3Nk}{2E} = \frac{1}{T},$$

откуда

$$E = \frac{3}{2}NkT. \quad (3.32)$$

Для системы N невзаимодействующих линейных гармонических осцилляторов, используя выражение фазового объема (2.59) и подставляя его в определение энтропии (3.3), получим

$$S = Nk \ln E + const. \quad (3.33)$$

Далее, проводя дифференцирование и используя (3.31), приходим к соотношению

$$E = NkT. \quad (3.34)$$

Формулы (3.32) и (3.34) находятся в полном соответствии с классической теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

■ 3.6. Давление

Рассмотрим газ, находящийся в цилиндре под поршнем (см. рис. 3.6.1). Данная система, очевидно, является простой.

Сила, действующая на поршень со стороны газа, равна

$$F = - \frac{\partial H(q, p, V)}{\partial l} = - \frac{\partial H(q, p, V)}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial l}.$$

Производная объема по высоте цилиндра

$$\frac{\partial V}{\partial l} = \sigma,$$

где σ – вектор, направленный по внешней нормали к поверхности поршня и равный по величине его площади. Усредняя силу, приходим к закону Паскаля

$$\bar{F} = - \frac{\partial H(q, p, V)}{\partial V} \sigma$$

– средняя сила, действующая на участок поверхности, пропорциональна его площади и направлена по внешней нормали.

Коэффициент пропорциональности – средняя сила, действующая на единичную площадь поверхности – называется *давлением*:

$$P = - \frac{\partial H(q, p, V)}{\partial V}. \quad (3.35)$$

В случае неподвижного поршня можно поменять последовательность операций усреднения и дифференцирования, в результате чего давление будет выражено через производную внутренней энергии по объему. Это остается справедливым при переменном объеме, если перемещение поршня осуществляется обратимо, то есть достаточно медленно, так чтобы равновесие устанавливалось быстрее, чем происходит существенное изменение объема (см. критерий (1.35)). Тогда среднее значение производной по внешнему параметру в (3.35) имеет смысл среднего по равновесному (при заданном значении этого параметра) распределению, что позволяет производить усреднение и дифференцирование в произвольном порядке.

Рассматриваемая нами система (газ под поршнем) относится к так называемым *адиабатическим системам*, то есть таким, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к наличию медленно меняющихся

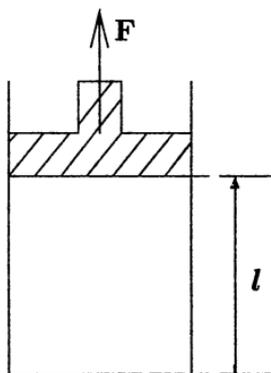


Рис. 3.6.1

внешних полей, задаваемых макропараметрами. Фиксированный извне объем можно считать таким полем, если стенки и поршень рассматривать как бесконечно высокие потенциальные барьеры, ограничивающие область движения молекул в пространстве.

Заметим, что влияние на систему окружающих тел, описываемое макроскопическими параметрами, не всегда можно представить как действие внешних полей. Так, в задаче, рассмотренной в предыдущем параграфе, обмен энергией между подсистемами происходит при фиксированных λ (внешних полях).

В замкнутой системе, частью которой является рассматриваемая система, в состоянии полного равновесия энтропия постоянна. Дополнением адиабатической системы до замкнутой являются внешние поля, определенные как заданные функции времени. С ними не связана никакая микроскопическая структура, и, следовательно, вклад в энтропию они не дают, то есть энтропия адиабатической системы и дополненной замкнутой системы совпадают. Таким образом, приходим к выводу, что для адиабатических систем условием равновесности процесса является постоянство энтропии.

Проведенные рассуждения позволяют записать (3.35) в виде

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S, \quad (3.36)$$

где E – внутренняя энергия системы.

Для простых систем из (3.31) следует, что внутренняя энергия и температура являются функциями двух независимых переменных, в данном случае – энтропии и единственного внешнего параметра. Давление, в соответствии с (3.36) также будет функцией двух независимых переменных: S и V . Легко видеть, что любой из перечисленных параметров можно выразить как функцию двух других. Например, исключая из зависимостей $T = T(S, V)$ и $P = P(S, V)$ энтропию, получим зависимость $P = P(T, V)$ (или $T = T(P, V)$, или $V = V(T, P)$). Про системы, функции состояния которых выражаются через n независимых макропараметров, говорят, что это системы с n термодинамическими степенями сво-

боды. Простая система имеет, таким образом, две термодинамические степени свободы.

Используя (3.36) и (3.31), для полного дифференциала энергии находим

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV = T dS - P dV . \quad (3.37)$$

Это так называемое *основное термодинамическое тождество*, справедливое для простых систем с неизменным числом частиц.

Давление, как и температура, является интенсивным параметром. Чтобы доказать это, рассмотрим две подсистемы с давлениями P_1 и P_2 . Если давления различаются, то силы, действующие на границу раздела с разных сторон, неуравновешены, и граница будет деформироваться таким образом, что отдельные ее участки будут смещаться в направлении равнодействующей силы в данной точке. Равновесие наступит в состоянии, когда деформация границы раздела прекратится, при этом действующие на нее с разных сторон силы скомпенсируются, то есть давления выровняются. В случае жесткой границы раздела (поршень, мембрана) ее смещению могут препятствовать удерживающие внешние силы. При этом система в целом не будет замкнутой, и самопроизвольный переход к полному равновесию в ней окажется невозможен, пока действуют внешние силы, не позволяющие смещаться границе раздела и, соответственно, уравниваться давлениям.

Положим в (3.37) $dE = 0$, тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{T} . \quad (3.38)$$

Отсюда следует, что давление равновесной системы всегда положительно, поскольку при $P < 0$, согласно (3.38), $(\partial S/\partial V)_E < 0$, то есть система должна самопроизвольно сжиматься, так как это сопровождается возрастанием энтропии.

При общем сходстве свойств температуры и давления между ними имеются существенные различия.

Так, интенсивность давления, как следует из проведенных выше рассуждений, предполагает наличие геометрической границы раздела между подсистемами. Для температуры этого не требуется. Например, если в качестве подсистем рассматривать компоненты смеси химически не взаимодействующих газов, то в равновесии их температуры будут равны, а давления (в приближении идеальных газов) подчиняются известному *закону Дальтона*: давление смеси равно сумме парциальных давлений компонент. Данное обстоятельство, однако, не следует трактовать как проявление аддитивности давления. Оно является следствием аддитивности внутренней энергии, так как для парциальных давлений в качестве энергии в (3.36) нужно брать внутреннюю энергию компоненты, а в качестве объема – весь объем смеси, тогда как для температур в (3.31) берутся внутренние энергии и энтропии отдельных компонент.

Другое отличие проявляется в системах, находящихся во внешнем поле. В этом случае равновесию соответствует постоянство температуры по всему объему системы, а давление будет, вообще говоря, зависеть от внешнего поля, то есть будет функцией координат. Например, для жидкостей и газов гравитационное поле приводит к дополнительному вкладу в давление, возрастающему при вертикальном углублении в среду: $\Delta P = \rho gh$ (закон Паскаля, ρ – плотность вещества, g – ускорение свободного падения, h – вертикальное расстояние от поверхности). Более точное значение поправки к давлению за счет гравитационного поля получается при учете зависимости плотности среды от высоты (*барометрическая формула*, см. (5.9)).

Вычислим давление одноатомного идеального газа, пользуясь зависимостью его энтропии от энергии и объема (3.14). Для дифференциала энтропии имеем

$$dS = \frac{Nk}{V} dV + \frac{3Nk}{2E} dE .$$

Отсюда при постоянной энтропии ($dS = 0$) получаем

$$94 \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = \frac{2E}{3V} \quad \text{или} \quad PV = \frac{2}{3} E . \quad (3.39)$$

Связь энергии одноатомного идеального газа с температурой (3.32) позволяет далее получить его уравнение состояния

$$PV = NkT . \quad (3.40)$$

3.7. Основное термодинамическое тождество

Термодинамические величины: внутренняя энергия, энтропия, температура и давление – введены нами на основе статистического метода. Очень важно, что при этом они по определению являются функциями состояния. Основное термодинамическое тождество (3.37) связывает эти функции между собой:

$$dE = TdS - PdV . \quad (3.41)$$

Рассмотрим физический смысл каждого из слагаемых в (3.41).

Слагаемое, соответствующее вкладу в приращение энергии за счет изменения объема системы, называется *внешней работой или работой, совершенной над системой*:

$$\delta A = -PdV . \quad (3.42)$$

В общем случае, при наличии нескольких внешних полей, изменение каждого из них дает вклад в работу над системой:

$$\delta A = \sum_j \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda_j} \right)_S d\lambda_j ,$$

где λ_j – внешние параметры.

Другое слагаемое, определяющее вклад притока энергии от внешних тел при постоянных λ_j , называется *теплом*:

$$\delta Q = TdS . \quad (3.43)$$

Теплообмен происходит на молекулярном уровне при непосредственном контакте между системами либо при посредстве теплового излучения.

Соотношение (3.41) с учетом (3.42) и (3.43) приводит к так называемому *первому началу термодинамики*:

$$dE = \delta Q + \delta A, \quad (3.44)$$

которое утверждает, что поглощенное тепло и внешняя работа представляют два независимых вклада в приращение внутренней энергии. В этом смысле говорят об *эквивалентности тепла и работы*, имея в виду, что одно и то же приращение энергии может быть достигнуто как за счет поглощения тепла, так и за счет совершения работы над системой.

Первое начало термодинамики может трактоваться как *обобщенный закон сохранения энергии*. Оно показывает, что существует возможность перевода энергии из механической формы в тепловую и наоборот, а при наличии внешних полей, например электрических или магнитных, их энергия может переходить как в тепло, так и в механическую работу, либо тепловая или механическая энергия — в энергию соответствующего поля.

Первое начало термодинамики впервые было сформулировано в работе Р. Майера (1841 г.), которая, однако, стала известной лишь после появления работ Джоуля, Клаузиуса и Гельмгольца. Наиболее значительный вклад в экспериментальную проверку первого начала внес Д. Джоуль, который с поразительной для того времени точностью определил *механический эквивалент тепла*, то есть установил соотношение между единицами измерения тепла и работы. В качестве единицы измерения тепла традиционно использовалась *калория*, равная теплу, необходимому для нагревания одного грамма воды на один градус. Калория, хотя и является внесистемной единицей, до сих пор используется в теплотехнике, химии, медицине. Джоуль измерил в механических единицах энергии работу, эквивалентную одной калории тепла. Используемая в настоящее время так называемая международная калория содержит 4,1868 Дж.

Однако смысл первого начала термодинамики на самом деле глубже, чем приведенная выше трактовка. Дело в том, что приращения δQ и δA , согласно (3.41–3.43),

не являются полными дифференциалами, что подчеркивают их обозначения: δQ и δA вместо dQ и dA . Тепло и работа, таким образом, не будут функциями состояния, то есть произведенная работа и поглощенное тепло при переходе системы из одного состояния в другое зависят не только от параметров начального и конечного состояний, но и от процесса, в котором осуществляется переход. Величины, обладающие таким свойством, называют *функциями процесса*.

Внутренняя энергия, в отличие от тепла и работы, является функцией состояния. В феноменологической термодинамике данное утверждение имеет характер постулата, который вместе с равенством (3.44) и составляет содержание первого начала термодинамики. Статистическая физика дает обоснование первого начала термодинамики, поскольку внутренняя энергия изначально определяется как функция макросостояния (см. (3.1)) и уравнение (3.44) непосредственно следует из основного термодинамического тождества (3.41).

Задание уравнения процесса уменьшает количество независимых макропараметров на один и для простых систем число термодинамических степеней свободы при заданном уравнении процесса становится равным единице. Поэтому процесс, протекающий в простой системе, можно представить в виде графика зависимости одного термодинамического параметра от другого (в термодинамике такие графики принято называть диаграммами). Чаще всего используется графическая зависимость давления от объема. Удобство (P, V) -диаграммы объясняется тем, что площадь под кривой процесса на ней, согласно (3.42), равна внешней работе, взятой с обратным знаком, или *полезной работе системы*:

$$\delta \tilde{A} = PdV ; \quad \tilde{A} = \int_1^2 PdV .$$

Рассмотрим два процесса между состояниями 1 и 2. Пусть в первом процессе система переходит из состо-

яния 1 в состояние 2, а во втором – возвращается в состояние 1. Такой процесс называется *круговым процессом* или *циклом* (см. рис. 3.7.1).

Поскольку δQ и δA не являются полными дифференциалами, интегралы от них по круговому процессу отличны от нуля:

$$\oint \delta Q \neq 0; \quad \oint \delta A \neq 0, \quad (3.45)$$

то есть суммарное поглощенное тепло и суммарная внешняя работа в цикле не равны нулю. Данное обстоятельство указывает на принципиальную возможность создания циклически действующих машин, которые производят полезную работу за счет поглощения тепла от внешних источников.

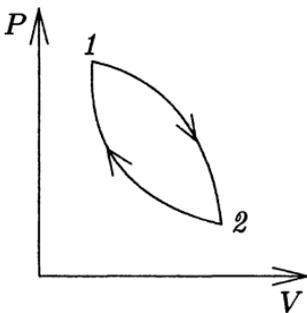


Рис. 3.7.1

В то же время внутренняя энергия – функция состояния, и ее приращение – полный дифференциал, поэтому

$$\oint dE = 0. \quad (3.46)$$

Равенство (3.43), связывающее изменение энтропии в обратимом процессе с поглощенным теплом:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.47)$$

представляет собой *второе начало термодинамики для обратимых процессов*. В феноменологической термодинамике (3.47) является определением энтропии (Клаузиус), причем постулируется, что приращение dS является полным дифференциалом, а энтропия – функцией состояния. В связи с этим суммарное изменение энтропии в обратимом цикле равно нулю:

$$\oint dS = 0. \quad (3.48)$$

Статистическая физика обосновывает данное утверждение, так как энтропия с самого начала (см. (3.3, 3.7, 3.10, 3.18)) вводится как функция макросостояния, и выражения (3.43) и (3.47) являются следствием ее статистического определения. Особо отметим, что энтропия, формально введенная в параграфе 3.2 на основе статистических представлений, совпала (по крайней мере с точностью до постоянного слагаемого) с термодинамической энтропией по Клаузиусу (3.47).

Основное термодинамическое тождество, таким образом, можно рассматривать в качестве математической формулировки первого и второго начал термодинамики для обратимых процессов.

Вводя понятие температуры в параграфе 3.5, мы установили, что возрастанию энтропии замкнутой системы соответствует процесс, в котором обмен энергией между подсистемами при постоянных внешних параметрах (теплообмен) осуществляется таким образом, что тепло передается от подсистемы с бóльшей температурой к подсистеме с меньшей температурой. При этом внутренняя энергия и энтропия для подсистемы, поглощающей тепло, увеличиваются, а для подсистемы, отдающей тепло, уменьшаются. Для каждой из подсистем в отдельности процесс теплообмена можно считать обратимым, так как равновесие в подсистемах не нарушается. Поэтому, согласно (3.43) и (3.24),

$$T_1 dS_1 = -T_2 dS_2 ,$$

так как тепло, поглощенное одной подсистемой, равно по величине теплу, выделенному другой подсистемой. Отсюда следует, что увеличение энтропии подсистемы с меньшей температурой всегда превышает уменьшение энтропии подсистемы с бóльшей температурой, то есть, как и должно быть, суммарная энтропия возрастает.

Для того, чтобы система в целом стремилась к состоянию полного равновесия при постоянных внешних параметрах подсистем, необходимо, чтобы температура подсистемы, поглощающей тепло, увеличивалась, а

температура подсистемы, отдающей тепло, уменьшалась. Количество поглощенного тепла, необходимое для увеличения температуры на один градус, называется *теплоемкостью* системы:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right). \quad (3.49)$$

Теплоемкость, так же, как и поглощенное тепло, является функцией процесса. Так, теплоемкость при постоянном значении объема

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (3.50)$$

отличается от теплоемкости при постоянном давлении

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (3.51)$$

причем в соответствии с первым началом термодинамики (3.41, 3.44)

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, \quad (3.52)$$

то есть тепло, поглощенное при постоянных внешних параметрах, идет только на увеличение внутренней энергии. Если поглощение тепла происходит при фиксированном давлении, то в большинстве случаев (для однородных систем – всегда) это сопровождается увеличением объема системы. При этом поглощенное тепло расходуется как на увеличение внутренней энергии, так и на совершение полезной работы, то есть для фиксированного увеличения температуры требуется больше тепла, чем при постоянных внешних параметрах. Поэтому теплоемкость C_p превышает теплоемкость C_v .

Теплоемкость, очевидно, пропорциональна размерам системы (аддитивная функция). В качестве характеристики конкретного вещества поэтому используются *удельная теплоемкость*, то есть теплоемкость единицы

массы вещества, или *молярная теплоемкость*, относящаяся к грамм-молекуле или килограмм-молекуле вещества. Традиционно удельные теплоемкости обозначаются строчными буквами: c , c_v , c_p , а молярные – прописными буквами: C , C_v , C_p . То, в отношении какого количества вещества задана удельная теплоемкость (грамма, килограмма и т. д.) или молярная теплоемкость (моля, киломоля и т. д.), определяется из единиц измерения (*Дж/кг·град*; *Дж/кмоль·град*; *эрг/моль·град* и т. д.)

При обобщении второго начала термодинамики на случай необратимых процессов равенство (3.47) нужно заменить на неравенство

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.53)$$

выражающее то обстоятельство, что необратимость дает положительный вклад в энтропию, дополнительно к вкладу за счет теплообмена. Для необратимого процесса основное термодинамическое тождество переходит в неравенство

$$dE \leq TdS - PdV. \quad (3.54)$$

В случае замкнутого процесса требование равенства нулю суммарного изменения энтропии (3.48) остается в силе и при наличии необратимых участков, так как оно непосредственно следует из того, что энтропия является функцией состояния, то есть при совпадении начального и конечного состояний в процессе для них должны совпадать и значения энтропии. Но тогда при учете (3.53) для необратимого цикла имеем

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (3.55)$$

Это неравенство называется *неравенством Клаузиуса*, наряду с (3.53–3.54) оно представляет один из вариантов формулировки второго начала термодинамики для необратимых процессов.

3.8. Вывод основного термодинамического тождества из распределения Гиббса

Основное термодинамическое тождество может быть выведено непосредственно из распределения Гиббса. Данный вывод заслуживает отдельного рассмотрения, так как помимо своей простоты и краткости обладает еще тем преимуществом, что позволяет наглядно проследить трансформацию статистических соотношений в термодинамические, в компактной форме продемонстрировать связь всех основных макропараметров, определенных статистическими методами, и соответствующих им термодинамических величин.

Рассмотрим статистический интеграл в одном случае как функцию температуры и внешних параметров (2.6), в другом – как функцию температуры и свободной энергии (2.7). Под температурой и свободной энергией здесь понимаются статистические величины Θ и Ψ . В качестве внешнего параметра возьмем объем (простая система):

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(q,p,V)}{\Theta}} d\Gamma = e^{-\frac{\Psi}{\Theta}}. \quad (3.56)$$

Представим полный дифференциал Z как функции Θ , V и Θ , Ψ :

$$\begin{aligned} dZ &= \frac{d\Theta}{\Theta^2} \int_{\Gamma} H e^{-\frac{H}{\Theta}} d\Gamma - \frac{dV}{\Theta} \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial V} e^{-\frac{H}{\Theta}} d\Gamma = \\ &= \left(\frac{\Psi}{\Theta^2} d\Theta - \frac{d\Psi}{\Theta} \right) e^{-\frac{\Psi}{\Theta}}. \end{aligned}$$

Полученное равенство легко преобразовать к виду

$$d\Psi = \left(\Psi - \int_{\Gamma} H e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} d\Gamma \right) \frac{d\Theta}{\Theta} + dV \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial V} e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} d\Gamma.$$

Интегралы в правой части представляют собой, очевидно, средние значения соответствующих величин по

распределению Гиббса, которые эквивалентны термодинамическим параметрам – внутренней энергии и давлению (с обратным знаком):

$$\bar{H} = \int_{\Gamma} H e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} d\Gamma = \bar{E}; \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial V} = \int_{\Gamma} \frac{\partial H}{\partial V} e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} d\Gamma = -P.$$

С учетом этого получаем

$$d\Psi = \frac{\Psi - \bar{E}}{\Theta} d\Theta - PdV. \quad (3.57)$$

Из (3.19) и (3.56) для энтропии системы, подчиняющейся распределению Гиббса, имеем

$$S = -k \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\frac{\bar{E}}{\Theta}} \right) = -k \ln e^{\frac{\Psi - \bar{E}}{\Theta}} = k \frac{\bar{E} - \Psi}{\Theta}. \quad (3.58)$$

Далее, учитывая связь статистической и термодинамической температур

$$\Theta = kT$$

и придавая энтропии, определенной в рамках статистического метода (3.58), смысл соответствующей термодинамической величины, приходим к равенству

$$\bar{E} - \Psi = \frac{S\Theta}{k} \quad \text{или} \quad \Psi = F = E - TS. \quad (3.59)$$

Последнее равенство, как будет видно ниже, совпадает с термодинамическим определением свободной энергии (в термодинамике ее принято обозначать F). В нем использовано также термодинамическое обозначение внутренней энергии (без знака усреднения).

Подставляя (3.59) в (3.57), получаем уравнение, эквивалентное основному термодинамическому тождеству:

$$dF = -SdT - PdV. \quad (3.60)$$

Все величины, входящие в это уравнение, с одной стороны, определены как статистические функции макросостояния, с другой стороны, в процессе наших рассуждений приобрели смысл термодинамических параметров.

Для того, чтобы теперь прийти к основному термодинамическому тождеству (3.41), достаточно в (3.59) взять дифференциал свободной энергии:

$$dF = dE - TdS - SdT$$

и подставить в (3.60).

■ 3.9. Уравнения состояния

Для системы с n термодинамическими степенями свободы уравнения, задающие функциональные зависимости между $n + 1$ параметрами состояния:

$$f(X_1, X_2, \dots, X_{n+1}) = 0,$$

или

$$X_{n+1} = X_{n+1}(X_1, X_2, \dots, X_n),$$

называются *уравнениями состояния*. В общем случае полную информацию о термодинамических свойствах системы с n степенями свободы дают n независимых уравнений состояния. Существует, однако, особый класс уравнений состояния с конкретными наборами параметров, так называемые *характеристические функции*, каждая из которых позволяет получить необходимое количество независимых уравнений состояния и тем самым содержит исчерпывающую информацию о свойствах системы. Характеристические функции будут рассмотрены в параграфе 3.14.

В случае простой системы (две степени свободы) уравнения состояния связывают тройки термодинамических параметров, два из которых независимы. Наиболее часто используются *термическое уравнение состояния*

$$f(P, V, T) = 0, \quad \text{или} \quad P = P(T, V) \quad (3.61)$$

и *калорическое уравнение состояния*

$$f(E, V, T) = 0, \quad \text{или} \quad E = E(T, V). \quad (3.62)$$

Здесь мы рассмотрим термические и калорические уравнения состояния некоторых систем, а также покажем, что эти уравнения состояния, хотя и взаимосвязаны, но их связь не имеет взаимно однозначного характера. Это означает, что они являются независимыми и полностью характеризуют термодинамические свойства системы только в совокупности.

Выразим приращение энтропии из основного термодинамического тождества:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (3.63)$$

и подставим $dE(T, V)$ в общем виде:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV .$$

В результате получаем полный дифференциал энтропии как функции температуры и объема:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] dV . \quad (3.64)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V , \quad (3.65)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] . \quad (3.66)$$

Дифференцируя (3.65) по объему, а (3.66) по температуре и принимая во внимание, что $\partial^2 S / \partial V \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial V$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \\ &= -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] . \end{aligned}$$

Учитывая далее, что $\partial^2 E / \partial V \partial T = \partial^2 E / \partial T \partial V$, приходим к так называемому калорическому уравнению:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P , \quad (3.67)$$

выражающему в общем случае однородной равновесной системы связь термического и калорического уравнений состояния.

Термическое уравнение состояния идеального газа (3.40)

$$PV = NkT$$

в термодинамике чаще записывается в виде

$$PV = \nu RT . \quad (3.68)$$

Здесь $R = kN_A$ – универсальная газовая постоянная, N_A – число Авогадро, $\nu = m/\mu$ – отношение массы газа к молярной массе – количество киломолей вещества ($N = \nu N_A$).

Подстановка (3.68) в правую часть калорического уравнения дает:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = 0 ,$$

то есть для идеального газа

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 . \quad (3.69)$$

Данное равенство в феноменологической термодинамике может служить определением идеального газа.

Внутренняя энергия идеального газа, таким образом, является функцией одной переменной – температуры:

$$E = E(T) ,$$

при этом дифференциал $dE(T, V)$, с учетом (3.52), имеет вид

$$dE = \nu C_v dT , \quad (3.70)$$

где C_v – молярная теплоемкость при постоянном объеме, которая, вообще говоря, зависит от температуры. В общем случае, исходя из термического уравнения состояния, о калорическом уравнении состояния идеального газа более ничего сказать нельзя.

С точки зрения классической теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы

$E = \text{const} \cdot T$, то есть теплоемкость C_V должна быть постоянной величиной. Однако внутренние степени свободы молекул (колебательные и вращательные) по причинам, которые выяснятся ниже, не всегда могут описываться законами классической механики, что приводит к зависимости C_V от температуры. Тем не менее, для большинства газов в достаточно широком интервале температур, близких к комнатной, C_V с хорошей точностью можно считать постоянной. При этом (3.70) легко проинтегрировать:

$$E = \nu C_V T + E_0 \quad (3.71)$$

и тем самым получить в окончательном виде для частного случая (при постоянной C_V) калорическое уравнение состояния идеального газа.

Таким образом, даже для простейшей термодинамической системы – идеального газа – калорическое уравнение состояния не является однозначным следствием термического, а содержит дополнительную информацию о зависимости теплоемкости C_V от температуры¹.

В модели идеального газа не учитывается взаимодействие между молекулами на расстоянии. Это означает, в частности, и пренебрежение размерами молекул, так как в случае конечных размеров отталкивание при столкновениях означало бы взаимодействие на конечных расстояниях между центрами масс частиц. Приближенный учет взаимодействия между молекулами реальных газов можно осуществить, представляя давление в виде разложения в ряд по степеням $1/V$:

$$P = \frac{\nu RT}{V} \left(1 + \frac{A_1(T)}{V} + \frac{A_2(T)}{V^2} + \dots \right), \quad (3.72)$$

причем, как показывают статистические расчеты, второй член в разложении обеспечивает учет парных взаимодействий, третий и следующие члены соответствуют учету взаимодействий, в которых одновременно участвуют три, четыре и т. д. молекулы.

¹ Можно показать, что теплоемкость C_V идеального газа, заданная как функция температуры, не зависит от объема, то есть $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$, то же справедливо для рассмотренной ниже модели газа Ван-дер-Ваальса.

Нахождение коэффициентов разложения $A_k(T)$ представляет довольно сложную задачу. В главе V будет вычислен статистический интеграл реального газа в приближении учета парных взаимодействий. При этом выяснится, что они приводят для давления к поправкам порядка $1/V^2$, а также раскроется смысл функционального коэффициента $A_1(T)$. Здесь же ограничимся простыми соображениями, позволяющими получить уравнение состояния реального газа без количественного определения входящих в него констант.

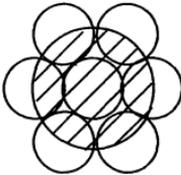


Рис. 3.9.1

Конечность размеров молекул приводит к "изъятию" части объема газа, доступного для движения. Учет этого обстоятельства можно осуществить, произведя в уравнении состояния идеального газа замену $V \rightarrow (V - b)$, где $b > 0$. Так как константа b , очевидно, зависит от количества газа, далее для определенности будем считать его рав-

ным одному киломолю.

На рис. 3.9.1 маленькими кружками условно представлены молекулы, а заштрихованная область изображает объем, который одна молекула делает недоступным для движения остальных молекул. Можно видеть, что этот объем всегда больше объема молекулы, хотя одного с ней порядка величины. Таким образом, постоянная b должна быть величиной, в несколько раз большей суммарного "объема" всех молекул.

Введение поправки к объему приводит в разложении давления по степеням $1/V$ к членам второй степени, так как

$$\frac{1}{V-b} \approx \frac{1}{V} \left(1 + \frac{b}{V} \right).$$

Кроме этого члена в разложении должна присутствовать также поправка к давлению за счет взаимодействия молекул на больших расстояниях. С ее учетом зависимость давления реального газа от объема и температуры принимает вид

$$P = \frac{RT}{V-b} + \frac{A}{V^2}. \quad (3.73)$$

Знак постоянной A определяется из следующих соображений. Если взаимодействие молекул на малых расстояниях имеет характер сильного отталкивания, то на больших расстояниях отталкивание должно сменяться притяжением, так как только в этом случае потенциальная энергия парного взаимодействия U_{ik} , как функция расстояния между молекулами, может иметь минимум.

Это показано на рис. 3.9.2, где изображены две потенциальные кривые: штриховая кривая соответствует отталкиванию при всех значениях r_{ik} — расстояния между i -й и k -й молекулами, сплошная кривая дает отталкивание на малых расстояниях и слабое притяжение на больших расстояниях. При отсутствии потенциальной ямы (имеющейся только на сплошной кривой) было бы невозможно устойчивое кристаллическое состояние вещества, соответствующее малым колебаниям молекул вблизи минимума потенциальной энергии.

Средние расстояния между молекулами в газах и жидкостях должны приходиться на участок потенциальной кривой, соответствующий притяжению (на рис. 3.9.2 — справа от минимума), так как из проведенных выше рассуждений ясно, что расстояние между молекулами в минимуме U_{ik} будет характерным для кристаллического твердого состояния, обладающего большей плотностью (меньшими расстояниями между молекулами), чем жидкости и газы.

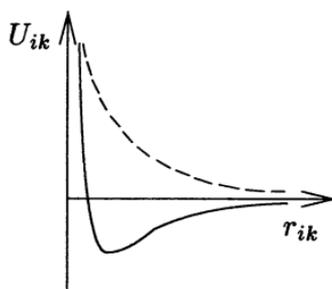


Рис. 3.9.2

Рассмотрим молекулу газа, находящуюся вблизи стенки сосуда. Средняя равнодействующая сил притяжения со стороны других молекул газа для нее будет направлена, очевидно, перпендикулярно поверхности стенки внутрь сосуда, то есть поправка к давлению за счет межмолекулярного взаимодействия на больших расстояниях будет отрицательной. Таким образом, в (3.73) $A < 0$. В уравнении состояния используется поло-

жительная постоянная $a = -A$. С ее введением термическое уравнение состояния реального газа принимает окончательный вид

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (3.74)$$

или

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (3.75)$$

Данное уравнение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. Оно было введено как эмпирическое соотношение, позволяющее описать не только сильно разреженные газы, но и газы вблизи точки конденсации. Величины a и b для каждого сорта газа имеют определенные значения.

Существует несколько типов эмпирических уравнений состояния реальных газов, позволяющих более или менее точно описать отклонение их свойств от свойств идеального газа. Традиционно предпочтение отдается уравнению Ван-дер-Ваальса, поскольку статистический расчет коэффициента $A_1(T)$ в (3.72) приводит к его зависимости от температуры, соответствующей уравнению (3.74), причем установленный выше физический смысл констант a и b остается таким же.

При рассмотрении произвольного количества газа молярный объем должен быть домножен на количество молей (киломолей) ν ($V = \nu V_{\text{мол}}$). Тогда, чтобы уравнения (3.74) и (3.75) для одного моля оставались в силе, для ν молей постоянная b и произведение RT должны быть домножены на ν , а постоянная a — на ν^2 :

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT. \quad (3.76)$$

Воспользуемся далее общей связью между термическим и калорическим уравнением состояния по аналогии с тем, как это делалось в случае идеального газа, и посмотрим, какие выводы можно сделать о калорическом уравнении Ван-дер-Ваальса, пользуясь термическим уравнением состояния и (3.67).

Подстановка зависимости $P(T, V)$ из уравнения Ван-дер-Ваальса в калорическое уравнение (3.67) дает для одного киломоля газа

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Согласно (3.52), для любой однородной термодинамической системы в расчете на один киломоль

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_v.$$

Для приращения внутренней энергии одного киломоля газа Ван-дер-Ваальса с учетом этого получаем

$$dE = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (3.77)$$

Отсюда интегрированием можно придти к калорическому уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, если, как и в случае идеального газа, дополнительно задать зависимость $C_v(T)$. В случае реального газа, таким образом, связь термического и калорического уравнений состояния также неоднозначна.

В частности, при постоянной C_v имеем

$$E = C_v T - \frac{a}{V} + E_0. \quad (3.78)$$

Для ν киломолей калорическое уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса с постоянной теплоемкостью C_v приобретает вид

$$E = \nu C_v T - \frac{\nu^2 a}{V} + E_0. \quad (3.79)$$

Соотношения, вытекающие из основного термодинамического тождества, замечательны тем, что они применимы ко всем равновесным термодинамическим системам независимо от их природы. Приведем еще один пример использования калорического уравнения (3.67) для исследования уравнений состояния.

Рассмотрим *равновесное излучение* – электромагнитное поле, заключенное в замкнутой полости объемом V и находящееся в равновесии со стенками полости (равновесный газ фотонов). Для равновесного излучения используется еще термин "излучение *абсолютно*

черного тела", который подчеркивает, что в идеальной модели электромагнитное поле не может выходить за пределы полости. На практике модели абсолютно черного тела с хорошей точностью соответствуют, например, излучение Солнца, спирали лампы накаливания и других объектов, излучающих при сохранении собственного равновесия, или, по крайней мере, стационарного состояния излучающей поверхности (состояния, которому можно приписать определенную температуру).

Уравнения состояния равновесного излучения можно написать через функцию $\mathcal{E}(T)$ – объемную плотность энергии излучения:

$$E(T, V) = V \mathcal{E}(T); \quad (3.80)$$

$$P = \frac{1}{3} \mathcal{E}(T). \quad (3.81)$$

Уравнение (3.80) выражает равномерность распределения энергии излучения по объему и ее аддитивность. Термическое уравнение состояния (3.81) представляет собой известное из электродинамики выражение для давления изотропного излучения.

Из (3.80)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \mathcal{E}(T),$$

а из (3.81) –

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{3} \frac{d\mathcal{E}(T)}{dT}.$$

Подставляя эти выражения в калорическое уравнение (3.67), приходим к равенству

$$4\mathcal{E}(T) = T \frac{d\mathcal{E}(T)}{dT}.$$

После разделения переменных и интегрирования получаем зависимость $\mathcal{E}(T)$ в явном виде

$$\mathcal{E}(T) = \sigma T^4, \quad (3.82)$$

112 где σ – постоянная интегрирования.

Зависимость объемной плотности энергии равновесного излучения от температуры (3.82) называется *законом Стефана–Больцмана*. Данный закон был экспериментально получен Стефаном и теоретически обоснован Больцманом в 1884 году, причем именно тем способом, который только что был воспроизведен. Приведенный вывод закона Стефана–Больцмана демонстрирует мощь термодинамического метода описания явлений природы.

3.10. Теплоемкости и энтропия

Калорическое уравнение (3.67) позволяет получить ряд соотношений для термодинамических величин, в частности, теплоемкостей C_p и C_v , энтропии системы с известными уравнениями состояния. Перепишем (3.64) с учетом (3.67) и (3.52) для одного киломоля вещества

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV. \quad (3.83)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Используя определение теплоемкости при постоянном давлении (3.51)

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P,$$

для разности молярных теплоемкостей C_p и C_v однородной равновесной термодинамической системы получим

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.84)$$

Соотношение между C_p и C_v полезно для практического применения, так как в теории удобнее использовать теплоемкость C_v , а на опыте обычно измеряют C_p . Как уже отмечалось в параграфе 3.7, теплоемкость при постоянном давлении для однородных систем всегда

больше теплоемкости при постоянном объеме. Равенство (3.84) подтверждает этот вывод. Действительно, нагревание системы при постоянном объеме должно приводить к увеличению давления, а при постоянном давлении – к увеличению объема, то есть производные $(\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial V/\partial T)_P$ должны быть положительны и, следовательно,

$$C_p > C_v .$$

Выражение (3.83) позволяет найти энтропию как функцию термодинамических параметров, а (3.84) – разность $C_p - C_v$, если известно термическое уравнение состояния. Мы проделаем это для идеального газа, газа Ван-дер-Ваальса и равновесного излучения.

1. Идеальный газ

Для одного киломоля идеального газа из уравнения состояния (3.68) находим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} . \quad (3.85)$$

Подставляя значения производных в (3.84), получаем соотношение Майера:

$$C_p - C_v = \frac{R^2 T}{PV} = R . \quad (3.86)$$

Данное соотношение может быть получено более простым способом из первого начала термодинамики, записанного в виде

$$\delta Q = dE + PdV .$$

Для процесса с постоянным давлением в одном киломоле идеального газа $PdV = d(PV) = RdT$, откуда при учете (3.70) непосредственно получаем (3.86).

Энтропия одного киломоля одноатомного идеального газа с постоянной теплоемкостью C_v как функция T и V может быть выражена подстановкой в (3.14) калорического уравнения состояния (3.71)

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 , \quad (3.87)$$

где учтено, что при $\nu = 1$ $N_A k = R$, а молярная теплоемкость одноатомного газа, согласно (3.32), $C_V = 3R/2$.

Подстановка (3.85) в (3.83) при постоянной теплоемкости C_V после интегрирования также приводит к (3.87), что справедливо уже не только для одноатомных газов.

Зависимости $S(P, V)$ и $S(T, P)$ можно получить из (3.87) и термического уравнения состояния:

$$S = C_V \ln P + C_p \ln V + S_{01}, \quad (3.88)$$

$$S = C_p \ln T - R \ln P + S_{02}, \quad (3.89)$$

где учтено также соотношение Майера.

2. Газ Ван-дер-Ваальса

Из термического уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса (3.74) имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}. \quad (3.90)$$

Для получения производной $(\partial V/\partial T)_P$ продифференцируем (3.75) по температуре при постоянном давлении:

$$\left[-\frac{2a}{V^3}(V-b) + P + \frac{a}{V^2}\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R. \quad (3.91)$$

Учитывая далее, что согласно (3.75) $P + a/V^2 = RT/(V-b)$, и подставляя (3.90–3.91) в (3.84), для разности молярных теплоемкостей C_p и C_V газа Ван-дер-Ваальса получаем

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}. \quad (3.92)$$

Выражение для энтропии одного киломоля газа Ван-дер-Ваальса с постоянной теплоемкостью C_V получается подстановкой (3.90) в (3.83) и последующим интегрированием:

$$S = C_V \ln T + R \ln(V-b) + S_0. \quad (3.93)$$

3. Равновесное излучение

Для равновесного излучения производная $(\partial P/\partial T)_V$, согласно (3.81) и (3.82), равна

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3} \sigma T^3. \quad (3.94)$$

Поскольку давление зависит только от температуры и не зависит от объема,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \rightarrow \infty.$$

Для разности $C_p - C_v$ из (3.84) получаем

$$C_p - C_v \rightarrow \infty,$$

но при этом, согласно (3.52), (3.80) и (3.82),

$$C_v = 4\sigma VT^3, \quad (3.95)$$

то есть теплоемкость C_v конечна, а к бесконечности стремится теплоемкость C_p .

Подставляя (3.94) и (3.95) в (3.83), для приращения энтропии равновесного излучения находим

$$dS = 4\sigma VT^2 dT + \frac{4}{3} \sigma T^3 dV. \quad (3.96)$$

Проинтегрировать (3.96) можно, представив энтропию в виде произведения $S(T, V) = f_1(T) f_2(V)$, тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = f_2(V) \frac{df_1}{dT} = 4\sigma VT^2;$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = f_1(T) \frac{df_2}{dV} = \frac{4}{3} \sigma T^3.$$

Отсюда, приняв $f_2 = V$, получаем $f_1 = 4\sigma T^3/3$, и для $S(T, V)$

$$S = \frac{4}{3} \sigma VT^3 + S_0; \quad (3.97)$$

Обратимый адиабатический процесс, то есть процесс, в котором внешние условия определяются квазистатическим изменением внешних полей (см. параграф 3.6), происходит при отсутствии теплообмена: $TdS = 0$; $S = const$. Уравнение такого процесса для рассмотренных моделей термодинамических систем можно получить для идеального газа из (3.87–3.89), для газа Ван-дер-Ваальса – из (3.93), для равновесного излучения – из (3.97):

для идеального газа –

$$TV^{\gamma-1} = const; \quad PV^{\gamma} = const; \\ TP^{(1-\gamma)/\gamma} = const, \quad (3.98)$$

где $\gamma = C_p/C_v$;

для газа Ван-дер-Ваальса –

$$T(V - b)^{\frac{R}{C_v}} = const; \quad (3.99)$$

для равновесного излучения –

$$VT^3 = const. \quad (3.100)$$

■ 3.11. Полиτροпические процессы

Теплоемкость в течение процесса может изменять свое значение. Так, процесс, показанный на рис. 3.11.1, в своем начале близок к процессу, происходящему при постоянном объеме, а в конце – к процессу, происходящему при постоянном давлении, соответственно теплоемкость в нем плавно изменяется от C_v до C_p .

Процессы, в течение которых теплоемкость сохраняет постоянное значение, называются *полиτροпическими*.

Рассмотрим полиτροпический процесс в идеальном газе с постоянной теплоемкостью C_v .

Из первого начала термодинамики имеем

$$CdT = C_v dT + PdV. \quad (3.101) \quad 117$$

Дифференцируя термическое уравнение состояния (для одного киломоля)

$$RdT = PdV + VdP$$

и исключая dT из (3.101), после преобразований получаем

$$(C - C_v)VdP = (C_p - C)PdV,$$

или

$$n \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}, \quad (3.102)$$

где

$$n = \frac{C_p - C}{C_v - C} \quad (3.103)$$

– показатель политропы.

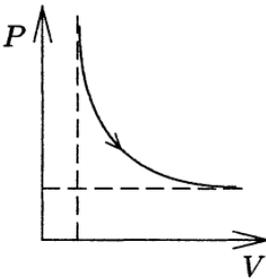


Рис. 3.11.1

Интегрирование (3.102) с учетом постоянства C приводит к уравнению политропического процесса в переменных (P, V) :

$$PV^n = const. \quad (3.104)$$

В переменных (T, V) данное уравнение можно записать, подставляя из уравнения состояния идеального газа $P = RT/V$:

$$TV^{n-1} = const. \quad (3.105)$$

Показатель политропы однозначно определяется теплоемкостью процесса (3.103), и наоборот, теплоемкость C можно выразить как функцию n :

$$C = C_v \frac{\gamma - n}{1 - n}, \quad (3.106)$$

где $\gamma = C_p/C_v$ – показатель адиабаты.

Рассмотрим частные случаи политропических процессов.

При $n = 0$ уравнение (3.104) принимает вид

$$P = const.$$

Процесс, происходящий при постоянном давлении, называется *изобарным*. Теплоемкость такого процесса, согласно (3.103) или (3.106), $C = C_p$, как и должно быть по определению C_p .

При $n = 1$ уравнение политропы переходит в закон Бойля–Мариотта

$$PV = const ,$$

соответствующий *изотермическому* процессу в идеальном газе, то есть процессу при постоянном значении температуры. Из (3.103, 3.106) для теплоемкости изотермического процесса получаем $C \rightarrow \pm\infty$, что означает поглощение или выделение тепла при постоянной температуре.

При $n = \gamma$ получаем уравнение *адиабатического* процесса (3.98). Теплоемкость адиабатического процесса, согласно (3.106), равна нулю, что отражает отсутствие теплообмена при изменении температуры.

Если (3.104) переписать в виде

$$P^{1/n}V = const ,$$

то можно выделить еще один важный частный случай: $V = const$, соответствующий $n \rightarrow \pm\infty$. Процесс, протекающий при постоянном объеме, называется *изохорным*. Его теплоемкость равна C_v , что согласуется с (3.103, 3.106).

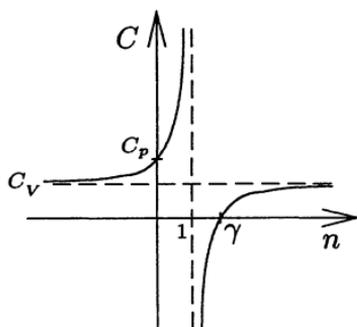


Рис. 3.11.2

Обобщая полученные результаты, представим графически зависимость теплоемкости политропического процесса от показателя политропы (см. рис. 3.11.2). Из этого графика, в частности, следует, что существует область значений $1 < n < \gamma$, в которой теплоемкость отрицательна, то есть поглощение тепла сопровождается охлаждением газа, а выделение тепла — нагревом. Данный, на первый взгляд — парадоксальный, вывод вполне соответствует первому началу термодинамики.

Действительно, если одновременно с поглощением тепла газ совершает полезную работу, причем работа больше по величине, чем поглощенное тепло, то такой процесс будет приводить к уменьшению внутренней энергии, то есть охлаждению газа. Обратный процесс будет идти с выделением тепла и нагревом газа.

■ 3.12. Тепловые машины

Конечной целью создания машины является производство полезной работы. Согласно первому началу термодинамики, это возможно либо за счет поглощения тепла от внешних тел, либо за счет уменьшения внутренней энергии системы. Однако, если мы поставим условие непрерывности функционирования машины в течение длительного времени, то такая машина должна работать в периодическом режиме, а соответствующий термодинамический процесс должен представлять многократное повторение цикла. Производство работы за счет уменьшения внутренней энергии в этом случае становится невозможным, так как каждое прохождение рабочего цикла возвращает систему в начальное термодинамическое состояние, при этом изменение внутренней энергии в цикле равно нулю:

$$\oint dE = 0,$$

то есть работа может производиться только за счет теплообмена с внешними телами:

$$\oint \delta \tilde{A} = \oint \delta Q.$$

Отсюда вытекает важнейший вывод. *Невозможно создать циклически действующую машину, которая производила бы полезную работу, не поглощая энергии из окружающей среды (вечный двигатель первого рода).*

Принцип невозможности создания вечного двигателя первого рода является одной из формулировок первого начала термодинамики.

В дальнейшем речь будет идти только о тепловых двигателях, однако в формулировке принципа невозможности вечного двигателя первого рода понятие "поглощенное тепло" заменено на понятие "поглощенная энергия". Это сделано для общности по следующим соображениям.

Существует широко распространенный тип двигателей, производящих работу за счет поглощения энергии внешнего источника электрического тока (электромоторы). Их функционирование можно описать с позиций первого начала термодинамики следующим образом. Если не рассматривать непроизводительные потери энергии на выделение джоулева тепла, перемагничивание сердечников и трение механических деталей, то теплообмен с внешней средой можно считать отсутствующим: $\delta Q = 0$. Работа должна быть разделена на две части противоположных знаков: работа внешних электромагнитных сил $A_{\text{вн}}$ (она выполняет роль поглощенного тепла) и полезная работа \dot{A} . С учетом этого уравнение (3.44) принимает вид $dE = \delta A_{\text{вн}} - \delta \dot{A}$. Изменение внутренней энергии (энергии внутренних электромагнитных полей и токов) за рабочий цикл равно нулю. Таким образом, электромотор действует как преобразователь работы внешних электромагнитных сил в полезную механическую работу. Существуют машины, производящие работу за счет преобразования различных форм механической энергии, например, ветряные и водяные мельницы. При этом независимо от принципа действия циклические машины не могут работать без внешнего источника энергии той или иной природы.

Суммарное изменение энтропии в рабочем цикле двигателя равно нулю. В то же время, если цикл считать обратимым, то, в соответствии со вторым началом термодинамики, на любом участке цикла

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.107)$$

что при поглощении тепла всегда даст положительный результат. Значит, в цикле теплового двигателя, наряду с процессами поглощения тепла от внешнего источника, обязательно должны присутствовать процессы, в

которых избыточная энтропия (и вместе с ней тепло) отдается во внешнюю среду.

Из равенства (3.107) следует, что одно и то же изменение энтропии при высокой температуре связано с поглощением (выделением) большего количества тепла, чем при низкой температуре.

В применении к тепловым двигателям это означает, что для преобразования как можно большей доли тепла в полезную работу нужно процесс поглощения тепла проводить при как можно более высокой температуре (чтобы уменьшить попутный рост энтропии), а процесс выделения избыточной энтропии осуществлять при как можно более низкой температуре (чтобы уменьшить количество отдаваемого попутно тепла).

Отсюда естественным образом возникают понятия "нагреватель" и "холодильник". Нагреватель – это внешнее тело, от которого система поглощает тепло. Холодильник – это внешнее тело, которому система передает избыточную энтропию. Саму систему принято называть рабочим телом.

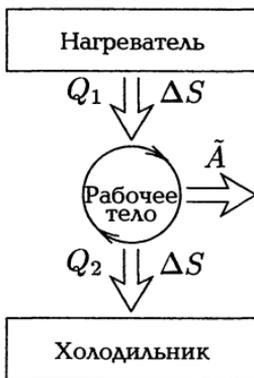


Рис. 3.12.1

В соответствии с первым и вторым началами термодинамики действие теплового двигателя можно схематически представить следующим образом (рис. 3.12.1): рабочее тело получает за цикл от нагревателя тепло Q_1 , при этом его энтропия увеличивается на ΔS ; для возврата в начальное состояние рабочее тело отдает холодильнику избыток энтропии ΔS и вместе с ним порцию тепла Q_2 (по абсолютной величине); в результате за цикл производится работа

$$\tilde{A} = Q_1 - Q_2 . \quad (3.108)$$

Из проведенных рассуждений следует важный вывод, являющийся одной из формулировок второго начала термодинамики. *Невозможно создать циклически действующую машину, которая все поглощенное из*

внешней среды тепло переводила бы в полезную работу (вечный двигатель второго рода).

Вечный двигатель второго рода, если бы он мог существовать, по своей практической значимости действительно заслуживал бы название вечного, так как он мог бы использовать огромные запасы внутренней энергии земных тел (например, воды океанов). Обратим внимание, что вечный двигатель второго рода не нарушает закона сохранения энергии, однако он запрещен вторым началом термодинамики, в то время как вечный двигатель первого рода запрещен первым началом термодинамики.

Карно впервые высказал мысль о том, что тепловая машина производит работу не за счет поглощения тепла, а благодаря передаче тепла от горячего тела к холодному. Он употребил аналогию с водяной мельницей, которая использует механическую энергию воды, падающей с более высокого уровня на более низкий. Поэтому открытие второго начала термодинамики связывают с именем Карно.

Эффективность работы теплового двигателя количественно характеризуется коэффициентом полезного действия (к. п. д.), который вычисляется как отношение произведенной работы к поглощенному теплу:

$$\eta = \frac{\tilde{A}}{Q_1}, \quad (3.109)$$

что, согласно первому началу термодинамики, можно переписать в виде:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (3.110)$$

К. п. д. двигателя не может достигать единицы, так как в этом случае нарушалось бы второе начало термодинамики ($Q_2 = 0$ – вечный двигатель второго рода).

Рассмотрим *тепловую машину Карно*, в которой нагреватель и холодильник представляют собой тепловые резервуары (термостаты) с постоянными температурами T_1 и T_2 . Рабочий цикл такой машины будет состоять из двух изотермических процессов и двух адиабатиче-

ских процессов, которые соответствуют переходу рабочего тела от контакта с нагревателем к контакту с холодильником и обратно. Все процессы будем считать обратимыми. На рис. 3.12.2 изображен *идеальный цикл Карно*.

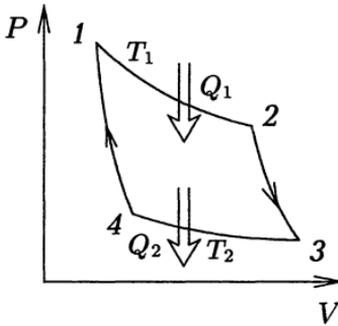


Рис. 3.12.2

В процессе $1 \rightarrow 2$ происходит изотермическое расширение при температуре T_1 с поглощением тепла Q_1 . В процессе $3 \rightarrow 4$ изотермическое сжатие при температуре T_2 сопровождается выделением тепла Q_2 . В процессах $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$ происходит адиабатическое изменение температуры.

Согласно (3.107), изменения энтропии на отдельных участках цикла равны:

$$\Delta S_{12} = \frac{Q_1}{T_1}; \quad \Delta S_{34} = -\frac{Q_2}{T_2};$$

$$\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0.$$

Общее изменение энтропии в цикле равно нулю, поэтому

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Подставляя данный результат в (3.110), получим для цикла Карно:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.111)$$

Сформулируем и докажем *теорему Карно*.

1. К. п. д. идеального обратимого цикла Карно однозначно определяется температурами нагревателя и холодильника и не зависит от рабочего вещества и степени сжатия.

2. К. п. д. любого идеального обратимого цикла, для которого температура рабочего тела на всех участках

цикла удовлетворяет неравенству $T_2 \leq T \leq T_1$, не превышает к. п. д. цикла Карно с температурой нагревателя T_1 и температурой холодильника T_2 .

3. К. п. д. необратимого цикла Карно не превышает к. п. д. обратимого цикла Карно с теми же температурами нагревателя и холодильника.

Первое утверждение теоремы фактически доказано. Действительно, выражение (3.111) получено без каких-либо предположений об уравнении состояния рабочего вещества, о степени сжатия (протяженности изотермических участков). При его выводе использовались лишь первое (в формуле (3.110)) и второе начала термодинамики.

Для доказательства второго утверждения разобьем произвольный обратимый цикл на участки, где идет поглощение тепла (совокупность этих участков обозначим знаком "+"), и участки, где идет выделение тепла (их обозначим знаком "-"). Суммарное увеличение энтропии за счет поглощения тепла в цикле равно

$$\Delta S_+ = \int_{(+)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.112)$$

Убыль энтропии на участках цикла, где тепло выделяется,

$$\Delta S_- = \int_{(-)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.113)$$

Заменим в интеграле (3.112) переменную температуру T на максимальную температуру T_1 . При этом результат интегрирования станет меньше, чем ΔS_+ (в предельном случае изотермического поглощения тепла, соответствующем циклу Карно, он не изменится):

$$\Delta S_+ \geq \frac{1}{T_1} \int_{(+)} \delta Q = \frac{Q_1}{T_1},$$

где Q_1 – по-прежнему суммарное поглощенное в цикле тепло.

Аналогично в (3.113) заменим T на минимальную температуру T_2 , тогда

$$-\Delta S_- \leq \frac{1}{T_2} \int_{(-)} |\delta Q| = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Здесь Q_2 – суммарное выделенное тепло (по абсолютной величине), знак "–" учитывает, что выделение тепла сопровождается уменьшением энтропии, то есть ΔS_- – отрицательная величина.

Полученные неравенства с учетом того, что $\Delta S_+ = -\Delta S_-$, дают

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}.$$

Таким образом, для к. п. д. цикла имеем:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

то есть утверждение доказано.

Теперь проведем доказательство третьего утверждения теоремы Карно.

Рассмотрим два цикла Карно, действующих между нагревателем с температурой T_1 и холодильником с температурой T_2 , причем первый цикл будет обратимым, а второй может быть как обратимым, так и необратимым.

Пусть обратимый цикл проводится в обратном направлении, то есть тепло Q_2 поглощается от холодильника при температуре T_2 , тепло Q_1 отдается нагревателю при температуре $T_1 > T_2$. В соответствии с первым началом термодинамики для этого над рабочим телом должна совершаться внешняя работа

$$A = Q_1 - Q_2 = -\tilde{A},$$

а второе начало требует, чтобы поглощенное и отданное тепло находились в соотношении

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Степень сжатия во втором цикле подберем таким образом, чтобы тепло, отдаваемое холодильнику, равнялось Q_2 . От нагревателя при этом будет поглощаться тепло Q'_1 . Действие циклов схематически изображено на рис. 3.12.3.

Если предположить, что к. п. д. второго цикла больше, чем к. п. д. первого цикла ($\eta_2 > \eta_1$), то

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{Q_2}{Q'_1},$$

или

$$Q'_1 > Q_1.$$

При этом в результате выполнения обоих циклов будем иметь:

$$A = Q_1 - Q_2 < \tilde{A}' = Q'_1 - Q_2,$$

то есть получаем машину, которая производит полезную работу $\tilde{A}' - A$ только за счет поглощения от нагревателя тепла $Q'_1 - Q_1$, так как тепло, отданное холодильнику в сумме за два цикла, равно нулю. Это противоречит второму началу термодинамики, следовательно, наше единственное предположение от том, что $\eta_2 > \eta_1$, неверно.

Тем самым доказано, что

$$\eta_2 \leq \eta_1.$$

Заметим, что доказательство третьего утверждения теоремы Карно с использованием неравенства Клаузиуса для необратимых циклов (3.55) было бы не вполне строгим, поскольку вычисление интеграла $\oint \delta Q/T$ в процессах необратимого теплообмена, когда температура рабочего тела может отличаться от температуры термостата или вообще не иметь определенного значения, строго говоря, невозможно.

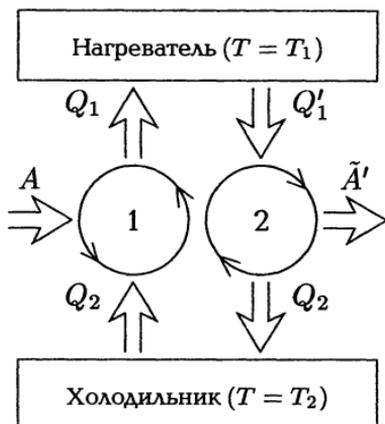


Рис. 3.12.3

Второе и третье утверждения теоремы Карно можно объединить и сформулировать следующим образом. *К. п. г. идеального обратимого цикла Карно является максимальным по отношению к любым (обратимым и необратимым) циклам, осуществляемым между одними и теми же предельными температурами.*

Цикл Карно имеет большое значение в теории. С его помощью Клаузиус ввел понятие энтропии и пришел к равенствам (3.47–3.48) для обратимых процессов и неравенствам (3.53–3.55) для необратимых процессов. Цикл Карно используется в доказательствах эквивалентности различных формулировок второго начала термодинамики (см., например, [4]), он лежит в основе так называемого метода циклов – одного из регулярных методов термодинамики.

На практике цикл Карно представляет идеализированную модель работы паровой машины – первой из созданных человечеством тепловых машин. Обратный цикл Карно приближенно описывает работу современных холодильных агрегатов.

■ 3.13. Циклы Отто и Дизеля

Рассмотрим еще два обратимых цикла, используемых в качестве моделей для описания действия наиболее распространенных тепловых двигателей: карбюраторных (цикл *Отто*) и дизельных (цикл *Дизеля*). Рабочим веществом будем считать идеальный газ.

Цикл Отто (рис. 3.13.1) состоит из адиабатического сжатия $1 \rightarrow 2$, изохорного поглощения тепла $2 \rightarrow 3$, адиабатического расширения $3 \rightarrow 4$ и изохорного охлаждения $4 \rightarrow 1$. Изобарный участок, примыкающий к состоянию 1, при расширении соответствует всасыванию горючей смеси, при сжатии – выхлопу отработанных газов. После всасывания и сжатия $1 \rightarrow 2$ рабочая смесь воспламеняется искрой (состояние 2) и сгорает, выделяя тепло Q_1 . Процесс сгорания происходит достаточно быстро (без заметного сдвига поршня), поэтому приближенно описывается изохорой $2 \rightarrow 3$. Участок $3 \rightarrow 4$ описывает рабочий ход поршня после сгорания

топлива. Участок $4 \rightarrow 1$ заменяет два такта работы реального двигателя: выхлоп и всасывание с возвратом к начальному состоянию и выделением тепла Q_2 . Для количественной характеристики цикла вводится параметр $\varepsilon = V_1/V_2$, называемый степенью сжатия.

Вычислим к. п. д. цикла Отто. Поглощенное тепло Q_1 равно

$$Q_1 = C_v(T_3 - T_2),$$

выделенное тепло (по абсолютной величине) –

$$Q_2 = C_v(T_4 - T_1).$$

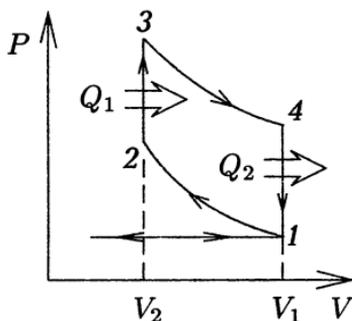


Рис. 3.13.1

Для к. п. д., согласно (3.110), имеем

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Из уравнения адиабаты $1 \rightarrow 2$ получаем

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \text{или} \quad T_2 = T_1 \varepsilon^{\gamma-1}.$$

Аналогично для адиабаты $3 \rightarrow 4$

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}, \quad \text{или} \quad T_3 = T_4 \varepsilon^{\gamma-1}.$$

Окончательно для к. п. д. цикла Отто находим

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}. \quad (3.114)$$

К. п. д. карбюраторного двигателя увеличивается с ростом коэффициента сжатия, однако увеличение ε ограничено, так как при сильном адиабатическом сжатии горючей смеси ее температура может повыситься настолько, что самовозгорание произойдет до того, как

поршень достигнет положения, соответствующего минимальному объему газа в цилиндре.

На рис. 3.13.2 изображена диаграмма цикла Дизеля. В цилиндр дизельного двигателя всасывается и подвергается адиабатическому сжатию $1 \rightarrow 2$ чистый воздух. Поэтому ограничение на коэффициент сжатия накладывается лишь прочностью цилиндра. В состоянии 2 в рабочий объем из форсунки начинается впрыскивание дизельного топлива, причем температура воздуха в состоянии 2 оказывается достаточно высокой для его возгорания. Впрыскивание и горение происходит на участке $2 \rightarrow 3$. Давление в процессе расширения поддерживается приблизительно постоянным за счет продолжения подачи топлива. После прекращения подачи и горения топлива дальнейшее расширение осуществляется адиабатически ($3 \rightarrow 4$). Участок $4 \rightarrow 1$ с выделением тепла Q_2 играет такую же роль, как в цикле Отто.

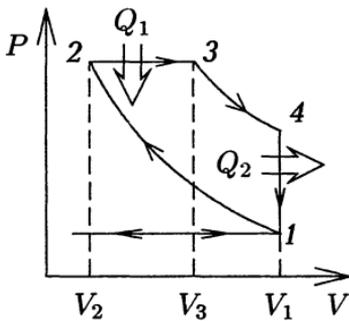


Рис. 3.13.2

Для цикла Дизеля наряду с коэффициентом сжатия ε вводится коэффициент предварительного расширения $\rho = V_3/V_2$.

Поглощенное в изобарном процессе тепло

$$Q_1 = C_p(T_3 - T_2),$$

выделенное тепло

$$Q_2 = C_v(T_4 - T_1).$$

К. п. д. цикла, таким образом, равно

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4/T_1 - 1}{\gamma(T_3/T_1 - T_2/T_1)}.$$

Для адиабаты $1 \rightarrow 2$, как и в цикле Отто, имеем

$$\frac{T_2}{T_1} = \varepsilon^{\gamma-1},$$

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{\varepsilon}{\rho}\right)^{\gamma-1},$$

для изобары 2 → 3, в соответствии с уравнением состояния идеального газа

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho.$$

Отсюда получаем отношения температур, необходимые для вычисления к. п. д. цикла Дизеля:

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \frac{T_2}{T_1} = \rho \varepsilon^{\gamma-1};$$

$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_4}{T_3} \frac{T_3}{T_2} \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{\rho}{\varepsilon}\right)^{\gamma-1} \rho \varepsilon^{\gamma-1} = \rho^{\gamma}.$$

Подставляя отношения температур в выражение для к. п. д., окончательно получаем

$$\eta = 1 - \frac{\rho^{\gamma} - 1}{\gamma \varepsilon^{\gamma-1} (\rho - 1)}. \quad (3.115)$$

3.14. Характеристические функции

Среди термодинамических функций состояния можно выделить так называемые *характеристические функции* – такие, что задание любой из них полностью характеризует термодинамические свойства системы.

Для системы с n термодинамическими степенями свободы функция состояния $f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ будет характеристической, если вычисление n ее частных производных:

$$Y_1 = \frac{\partial f}{\partial X_1}, \quad Y_2 = \frac{\partial f}{\partial X_2}, \quad \dots \quad Y_n = \frac{\partial f}{\partial X_n}$$

приводит к n независимым уравнениям состояния. Для этого требуется, чтобы полный дифференциал функции в состоянии равновесия можно было представить в виде, не зависящем от свойств системы.

Например, производная внутренней энергии по объему при постоянной температуре для идеального газа равна нулю, для газа Ван-дер-Ваальса $(\partial E/\partial V)_T = a/V^2$, для равновесного излучения $(\partial E/\partial V)_T = \sigma T^4$ (см. параграф 3.9). Полный дифференциал функции $E = E(T, V)$ зависит, таким образом, от свойств системы, поэтому данная функция состояния не является характеристической. В то же время полный дифференциал функции $E(S, V)$ имеет универсальный вид:

$$dE = TdS - PdV$$

(основное термодинамическое тождество). Поэтому равенства

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T(S, V) \quad \text{и} \quad -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = P(S, V)$$

справедливы для всех равновесных систем, хотя функциональная зависимость $T(S, V)$ и $P(S, V)$ для систем различного типа будет разной. Эти равенства представляют собой два независимых уравнения состояния, следовательно, для системы с двумя термодинамическими степенями свободы функция $E = E(S, V)$ является характеристической. Зная $T = T(S, V)$ и $P = P(S, V)$, можно

- 1) выразить $S = S(T, V)$ и $S = S(P, V)$ и найти уравнение адиабаты для разных пар переменных;
- 2) исключая S , найти термическое уравнение состояния:

$$P = P(T, V);$$

- 3) подставив $S(T, V)$ в $E(S, V)$, найти калорическое уравнение состояния:

$$E = E(T, V);$$

- 4) используя $S = S(T, V)$, определить теплоемкость C_v :

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V;$$

- 5) используя $S = S(T, V)$, или $S = S(P, V)$ и термическое уравнение состояния, найти $S = S(T, P)$ и теплоемкость C_p :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

и т. д.

Переменные, для которых данная функция является характеристической, называются ее *естественными* или *характеристическими* переменными.

Функции $S = S(E, V)$ и $V = V(E, S)$ также, очевидно, будут характеристическими. В этом смысле для простых систем можно говорить о тройках характеристических параметров. Одной из таких троек будет (E, S, V) .

Подставим $TdS = d(TS) - SdT$ в основное термодинамическое тождество:

$$dE = d(TS) - SdT - PdV,$$

или

$$dF = d(E - TS) = -SdT - PdV. \quad (3.116)$$

Величина $F = E - TS$ называется *свободной энергией*. Как было показано ранее (см. (3.59–3.60)), она совпадает со статистической свободной энергией Ψ , связанной со статистическим интегралом распределения Гиббса. В изотермическом процессе $dF = -PdV$, то есть внешняя работа в обратимом изотермическом процессе равна изменению свободной энергии системы.

Согласно (3.116),

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (3.117)$$

Данные соотношения можно рассматривать как два независимых уравнения состояния: $S = S(T, V)$ и $P = P(T, V)$. Таким образом, свободная энергия как функция температуры и объема является характеристической.

Подставляя энтропию из (3.117) в определение свободной энергии, приходим к уравнению Гиббса–Гельмгольца

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V, \quad (3.118)$$

позволяющему вычислить внутреннюю энергию системы, зная свободную энергию как функцию характеристических переменных.

Если в основном термодинамическом тождестве произвести замену $PdV = d(PV) - VdP$, то получим еще одну функцию состояния с размерностью энергии: $W = E + PV$

$$dW = d(E + PV) = TdS + VdP. \quad (3.119)$$

Эта функция называется *энтальпией* или *тепловой функцией*. Последнее название обусловлено тем, что, согласно (3.119), приращение энтальпии имеет смысл тепла, поглощенного в изобарном процессе. Характеристическими переменными энтальпии являются энтропия и давление. Из (3.119) имеем

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P \quad \text{и} \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S. \quad (3.120)$$

Легко видеть, $W = W(P, S)$ – характеристическая функция.

Наконец, если одновременно произвести оба использованных выше преобразования в основном термодинамическом тождестве, то получим

$$d\Phi = d(E - TS + PV) = -SdT + VdP. \quad (3.121)$$

Функция $\Phi = E - TS + PV = F + PV = W - TS$ называется *термодинамическим потенциалом Гиббса*¹. Потенциал Гиббса является характеристической функцией переменных T и P . Его производные по характеристическим переменным

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P \quad \text{и} \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T. \quad (3.122)$$

¹ F и Φ иногда называют соответственно свободной энергией Гельмгольца и свободной энергией Гиббса.

Для энтальпии и потенциала Гиббса существует связь, аналогичная уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$W = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \right]_P. \quad (3.123)$$

Характеристические функции с размерностью энергии E , F , W и Φ называют также *термодинамическими потенциалами*.

Используя определения теплоемкостей C_V и C_P (3.49–3.52) и выражения (3.117, 3.119, 3.122), получим

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V; \quad (3.124)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P. \quad (3.125)$$

Обратим внимание, что при дифференцировании по характеристическим переменным теплоемкости выражаются через вторые производные.

Возможны различные подходы к статистическому расчету характеристических функций. Укажем два из них, фактически уже рассмотренных нами.

1. Фазовый объем, заключенный внутри эргодической поверхности с энергией E , вычисляемый по формуле типа (2.50), будет, очевидно, функцией E и внешних параметров: $\Gamma = \Gamma(E, \lambda)$, так как в уравнении границы области интегрирования

$$H(q, p, \lambda) = E$$

гамильтониан зависит от внешних параметров, в частности, для простой системы – от объема V .

Энтропия системы, определенная через фазовый объем по формуле (3.3) или (3.7), получается, таким образом, функцией энергии и объема системы:

$$S = S(\Gamma(E, V)) = S(E, V),$$

то есть характеристической функцией.

2. Статистический интеграл в распределении Гиббса, вычисляемый по формуле (2.6), оказывается функцией температуры и внешних параметров. Для простой системы

$$Z = Z(\Theta, V) = Z(T, V).$$

Согласно (2.7), свободная энергия задается через статистический интеграл тоже как функция температуры и объема:

$$\Psi = F = -\Theta \ln Z(\Theta, V) = -kT \ln Z(T, V) = F(T, V).$$

Но T и V как раз и являются характеристическими параметрами свободной энергии.

Таким образом, мы имеем по крайней мере два альтернативных способа получения исчерпывающей информации о термодинамических свойствах системы, для которой задан гамильтониан как функция фазовых переменных и внешних параметров.

■ 3.15. Соотношения Максвелла

Метод характеристических функций позволяет установить простые и полезные соотношения между производными термодинамических параметров.

Рассмотрим производные внутренней энергии по характеристическим параметрам:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad \text{и} \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

и продифференцируем их еще раз следующим образом:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V, \quad (3.126)$$

где учтено, что при вычислении второй производной по двум независимым переменным порядок дифференцирования может быть произвольным.

Дифференцируя аналогичным образом (3.117, 3.120, 3.122), получим:

для производных свободной энергии –

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (3.127)$$

для производных энтальпии –

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} = \frac{\partial^2 W}{\partial S \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (3.128)$$

для производных термодинамического потенциала Гиббса –

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (3.129)$$

Соотношения (3.126–3.129) называются *соотношениями Максвелла*.

3.16. Общие условия термодинамического равновесия

Общие условия равновесия термодинамических систем вытекают из неравенства

$$TdS \geq dE + PdV, \quad (3.130)$$

представляющего обобщение основного термодинамического тождества на случай необратимых процессов (см. также (3.54)). Предельному случаю равенства в (3.130) соответствует обратимый процесс, для которого каждое промежуточное состояние является равновесным.

Рассмотрим замкнутую систему ($E = const$, $V = const$). Для нее неравенство (3.130) принимает вид

$$dS \geq 0, \quad (3.131)$$

что представляет собой хорошо известный нам закон возрастания энтропии. Равновесие в системе с фиксированной энергией и объемом (замкнутой системе) наступает тогда, когда возрастание энтропии закончится

и она примет максимальное значение. Условия равновесия можно записать следующим образом:

$$dS = 0; \quad S = S_{max} \quad (\text{при } E = const, V = const).$$

Для системы в термостате с фиксированным объемом ($T = const, V = const$) (3.130) преобразуется к виду

$$d(E - TS) = dF \leq 0 \quad (3.132)$$

(постоянный параметр T внесен под знак дифференциала). Переход к равновесию в этом случае сопровождается убыванием свободной энергии, следовательно, в состоянии равновесия она должна принимать минимальное значение при заданных T и V :

$$dF = 0; \quad F = F_{min} \quad (\text{при } T = const, V = const).$$

Если для системы в термостате зафиксировано внешнее давление ($T = const, P = const$), то, внося в (3.130) постоянные T и P под знаки дифференциалов, получим

$$d(E + PV - TS) = d\Phi \leq 0. \quad (3.133)$$

Необратимый процесс в такой системе сопровождается убыванием термодинамического потенциала Гиббса, а состоянию равновесия соответствует его минимальное значение при заданных температуре и давлении:

$$d\Phi = 0; \quad \Phi = \Phi_{min} \quad (\text{при } T = const, P = const).$$

Рассмотрим еще два варианта фиксированных внешних условий для необратимого процесса. Пусть $S = const$ и, кроме того, постоянными поддерживаются: в одном случае объем, в другом — давление. Подчеркнем, что, несмотря на постоянство энтропии, такие системы не будут адиабатическими, так как они должны постоянно (до достижения равновесия) отдавать тепло, чтобы в точности скомпенсировать возрастание энтропии за счет необратимости процесса. На опыте такие процессы можно осуществить лишь при достаточно сложной, переменной во времени регулировке теплообмена, поэтому практического значения они не имеют и приводятся только из соображений обобщения.

При постоянных S и V (3.130) принимает вид

$$dE \leq 0, \quad (3.134)$$

и равновесие наступает при минимуме внутренней энергии:

$$dE = 0; \quad E = E_{min} \quad (\text{при } S = const, V = const).$$

Во втором случае, при $S = const$ и $P = const$, получаем

$$d(E + PV) = dW \leq 0 \quad (3.135)$$

– убывание энтальпии до минимального значения в состоянии равновесия:

$$dW = 0; \quad W = W_{min} \quad (\text{при } S = const, P = const).$$

Экстремумы функций в состоянии равновесия всюду понимаются как условные (по отношению к изменению любых параметров, кроме фиксированных). Обратим внимание, что во всех рассмотренных случаях равновесию соответствует экстремум функции, для которой фиксированные параметры являются характеристическими.

Со статистической точки зрения неравенства (3.131–3.135) выполняются с точностью до флуктуаций, которыми в термодинамике можно пренебречь.

■ 3.17. Термодинамические неравенства

Для системы с постоянной температурой и давлением условием равновесия является минимум термодинамического потенциала Гиббса. В случае, когда энтропия и объем такой системы (при $T = const, P = const$) немного отклоняются от своих равновесных значений, изменение $\delta\Phi^1$, очевидно, должно быть положительным. Выразим его в виде разложения по степеням

¹ Здесь обозначения $\delta\Phi$, δS и δV имеют смысл малых отклонений соответствующих параметров от равновесных значений при фиксированных T и P .

δS и δV вблизи состояния равновесия до членов второго порядка (все производные берутся при равновесных значениях параметров):

$$\begin{aligned} \delta\Phi = \delta(E - TS + PV) &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \delta V + \\ + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 \right] - \\ - T \delta S + P \delta V. \end{aligned} \quad (3.136)$$

В состоянии равновесия

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \quad \text{и} \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S,$$

поэтому в (3.136) остаются лишь члены второго порядка, как и должно быть в точке экстремума. Условие положительности (3.136) с учетом

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \end{aligned} \quad (3.137)$$

выражается неравенством

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S \delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\delta V)^2 > 0. \quad (3.138)$$

Квадратичная форма в левой части (3.138) обращается в нуль при

$$\delta S = \delta V \frac{\left[- \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \pm \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} \right]}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V}. \quad (3.139)$$

Необходимым и достаточным для того, чтобы неравенство (3.138) имело место при любых δS и δV , будет совместное выполнение двух условий: положительность коэффициента при $(\delta S)^2$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad (3.140)$$

и отрицательность дискриминанта в (3.139):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0. \quad (3.141)$$

Из (3.140) следует, что

$$C_V > 0. \quad (3.142)$$

Первое слагаемое в (3.141) преобразуем с учетом (3.137):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (3.143)$$

Для преобразования второго слагаемого в (3.141) рассмотрим дифференциал давления как функции переменных V и T :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT. \quad (3.144)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (3.145)$$

Подставляя (3.143) и (3.145) в (3.141), приходим к неравенству

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \quad (3.146)$$

то есть в изотермическом процессе расширение всегда сопровождается уменьшением давления, а сжатие — увеличением давления.

Неравенства (3.142) и (3.146) называются *термодинамическими неравенствами*. Они справедливы для любых однородных термодинамических систем и могут рассматриваться как общие условия равновесия.

В параграфе 3.7 было отмечено, что для перехода замкнутой системы, состоящей из равновесных квазизамкнутых подсистем, к состоянию полного равновесия при неизменных для каждой из подсистем внешних параметрах необходимо, чтобы температура системы, поглощающей тепло, увеличивалась, а температура системы, отдающей тепло, уменьшалась. Данное требование эквивалентно условию $C_v > 0$, так как для подсистем с $C_v < 0$ в результате теплообмена имеющаяся разность температур должна была бы увеличиваться (что означало бы уменьшение энтропии замкнутой системы), а подсистема с $C_v = 0$ не могла бы поглощать тепло при фиксированных внешних параметрах. Иными словами, при $C_v \leq 0$ достижение полного равновесия замкнутой системы в рассматриваемых условиях было бы невозможно.

Ранее (см. параграфы 3.7, 3.10) был сделан вывод о том, что теплоемкость C_p всегда больше, чем C_v . Термодинамические неравенства позволяют строго доказать данное утверждение.

Для частных производных трех параметров, два из которых независимы, существует известное тождество:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = -1. \quad (3.147)$$

В частности, для давления, температуры и объема из данного тождества следует

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (3.148)$$

Последнее равенство, также как и тождество (3.147), легко получить, приравнявая полный дифференциал функции двух переменных (например, (3.144)) к нулю.

Подставляя в формулу (3.84) для разности теплоемкостей

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

производную (3.148), получаем

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2, \quad (3.149)$$

откуда с учетом неравенства (3.146) и следует

$$C_p - C_v > 0. \quad (3.150)$$

Поскольку теплоемкость $C_v > 0$, то и теплоемкость C_p всегда положительна.

3.18. Эффект Джоуля—Томсона

Яркая экспериментальная демонстрация отличия термодинамических свойств реальных газов от их теоретического описания в модели идеальных газов осуществляется в так называемом процессе *Джоуля—Томсона*.

Исследование данного процесса было проведено совместно Дж. Джоулем и В. Томсоном (лорд Кельвин) в 1852–1862 гг. Эффект заключался в изменении температуры газов при их адиабатическом перекачивании из области с большим давлением P_1 в область с меньшим давлением P_2 .

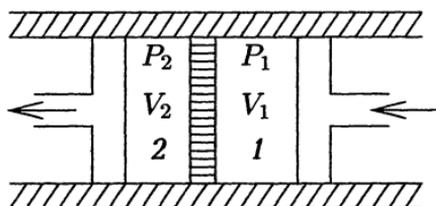


Рис. 3.18.1

Помимо теоретического интереса эффект Джоуля—Томсона имеет большое практическое значение. Он используется в установках, предназначенных для сжижения газов.

В опытах Джоуля и Томсона (рис. 3.18.1) различные газы прокачивались при помощи поршней в теплонепроницаемой трубке сквозь перегородку (пробку), сделанную из прессованной ваты. Перегородка пропускала

газ достаточно медленно для поддержания постоянных давлений по разные стороны от нее. В современных промышленных установках, где разность давлений достигает сотен атмосфер, вместо прокачивания через перегородку используется перетекание (*гросселирование*) газа через узкое отверстие или вентиль.

Джоуль и Томсон обнаружили, что в результате процесса температура большинства газов немного уменьшалась. Исключение составил водород, у которого температура повышалась.

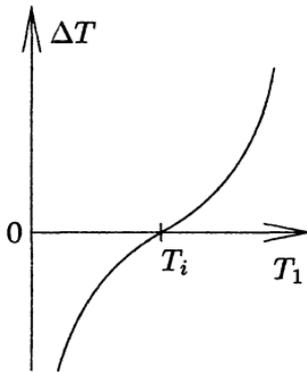


Рис. 3.18.2

Последующие исследования показали, что у каждого газа есть своя характерная *температура инверсии* T_i , по отношению к которой определяется знак эффекта, а именно, если начальная температура газа меньше его температуры инверсии ($T < T_i$), то после перекачивания температура уменьшается (в этом случае эффект называется положительным), если же в начале процесса $T > T_i$, то температура газа увеличивается (отрицательный эффект), причем в том и другом

случае эффект тем больше, чем больше отличие начальной температуры от температуры инверсии. Зависимость разности конечной и начальной температур $\Delta T = T_2 - T_1$ от начальной температуры газа T_1 качественно представлена на рис. 3.18.2.

Опыты Джоуля и Томсона проводились при комнатной температуре, которая оказалась ниже температуры инверсии для большинства газов и выше температуры инверсии для водорода (для водорода точка инверсии соответствует примерно -80° , а для воздуха — более 600° в шкале Цельсия).

Перед тем как перейти к теоретическому рассмотрению эффекта Джоуля–Томсона, заметим, что, несмотря на медленность протекания процесса, его нельзя считать обратимым. Действительно, если перемещать поршни в обратном направлении, то в результате просачивания газа через пробку или вентиль P_1 будет уменьшаться, а P_2 — увеличиваться, и до выравнивания

давлений поток газа будет двигаться в направлении, противоположном движению поршней. Промежуточные состояния, как и должно быть для необратимых процессов, являются неравновесными (давление и температура принимают различные значения в разных частях системы). Энтропия в процессе Джоуля—Томсона должна возрастать, так как теплообмен отсутствует.

При малых смещениях поршней объемы областей 1 и 2 изменяются соответственно на dV_1 и dV_2 , их внутренние энергии получают приращения dE_1 и dE_2 , кинетическими энергиями движущихся порций газа при медленном протекании процесса можно пренебречь.

В отсутствии теплообмена из первого начала термодинамики получаем

$$dE_1 + P_1 dV_1 + dE_2 + P_2 dV_2 = 0,$$

или, с учетом постоянства давлений,

$$d(E_1 + P_1 V_1) + d(E_2 + P_2 V_2) = dW_1 + dW_2 = 0.$$

Это означает, что суммарная энтальпия $W = W_1 + W_2$ в процессе Джоуля—Томсона сохраняется:

$$W = W_1 + W_2 = \text{const}.$$

Рассмотрим дифференциал энтальпии как функции температуры и давления:

$$dW = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_T dP. \quad (3.151)$$

Производная в первом слагаемом (3.151) равна

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P = C_p. \quad (3.152)$$

Для нахождения производной $(\partial W / \partial P)_T$ возьмем выражение дифференциала энтальпии как функции характеристических переменных (3.119):

$$dW = TdS + VdP \quad (3.153)$$

и выразим из него

$$\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V,$$

что с учетом одного из соотношений Максвелла, а именно (3.129): $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$, дает

$$\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (3.154)$$

Соотношение (3.154) аналогично калорическому уравнению для производной внутренней энергии $(\partial E/\partial V)_T$ (3.67).

Подставляя (3.152) и (3.154) в (3.151), для dW в переменных T и P получаем

$$dW = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP. \quad (3.155)$$

В процессе с постоянным значением энтальпии $dW = 0$, поэтому

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W &= \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] = \\ &= \frac{TV}{C_p} \left[\alpha - \frac{1}{T} \right], \end{aligned} \quad (3.156)$$

где α — коэффициент теплового расширения:

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

Формулу (3.156) можно использовать для рассмотрения дифференциального процесса Джоуля–Томсона, в котором перепад давлений мал: $P_1 - P_2 = |dP| \ll P_1$ и, следовательно, мало изменение температуры.

Так как газ перекачивается из области с бóльшим давлением в область с меньшим давлением ($dP = P_2 - P_1 < 0$), положительный эффект (охлаждение газа) имеет место при $(\partial T/\partial P)_W > 0$, или, согласно

(3.156), при $\alpha > 1/T$, а отрицательный эффект (нагревание) — при $(\partial T/\partial P)_W < 0$ ($\alpha < 1/T$).

Соответствие знака эффекта Джоуля—Томсона, определяемого (3.156), и описанных выше экспериментальных данных для различных значений начальной температуры достигается, если при малых температурах ($T < T_i$) коэффициент теплового расширения больше чем $1/T$, а при высоких температурах ($T > T_i$) — меньше чем $1/T$, то есть, зависимость $\alpha(T)$ качественно должна выглядеть так, как это показано на рис. 3.18.3.

В случае идеального газа, используя термическое уравнение состояния $PV = RT$, получаем $(\partial V/\partial T)_P = R/P = V/T$, или $\alpha = 1/T$ (от количества газа результат не зависит, поскольку α , как видно из определения — интенсивный параметр). Таким образом, для идеального газа кривые на рис. 3.18.3 совпадают при всех температурах, и эффект Джоуля—Томсона отсутствует.

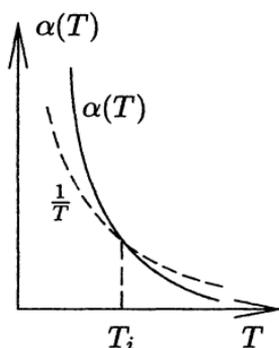


Рис. 3.18.3

Для реальных газов используем модель Ван-дер-Ваальса с термическим уравнением состояния (3.75)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (3.157)$$

Дифференцируя правую и левую части (3.157) по температуре при постоянном давлении и исключая при помощи (3.157) давление, получим

$$\left[-\frac{2a}{V^3}(V - b) + \frac{RT}{V - b}\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R,$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{(V - b)}{T \left(V - \frac{2a}{RT} \left(\frac{V - b}{V}\right)^2\right)}. \quad (3.158)$$

Неравенство $\alpha > 1/T$, соответствующее положительному эффекту, согласно (3.158), выполняется при

$$T < \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 = T_i. \quad (3.159)$$

Отрицательному эффекту соответствует обратное неравенство.

Таким образом, мы убеждаемся, что в модели Ван-дер-Ваальса положительный эффект Джоуля–Томсона (охлаждение газа) наблюдается в температурной области $T < T_i$ а отрицательный – при температурах $T > T_i$, то есть кривые $\alpha(T)$ и $1/T$ для Ван-дер-Ваальсовского газа относительно друг друга действительно расположены так, как это изображено на рис. 3.18.3. Точное значение температуры инверсии (3.159) зависит от объема газа, его можно также выразить как функцию давления. На диаграммах (T, V) и (T, P) кривые $T_i(V)$ и $T_i(P)$ разделяют области, соответствующие положительному и отрицательному эффекту в дифференциальном процессе Джоуля–Томсона.

Для газов, обладающих небольшой плотностью, например, для воздуха (и большинства газов) при температурах, близких к комнатной, и не слишком высоких давлениях, можно считать, что молярный объем $V \gg b$ ¹. В этом случае температура инверсии может быть определена приближенно:

$$T_i \approx \frac{2a}{Rb}.$$

Как известно, существует проблема градуировки реального термометра в *абсолютной термодинамической шкале*, то есть проблема измерения абсолютной температуры. В. Томсон успешно решил данную проблему при помощи дифференциального эффекта

¹ Начиная с формулы (3.152), мы полагали количество газа равным одному киломолю. Поэтому здесь речь идет о молярном объеме. Полученные результаты легко обобщить на произвольное количество киломолей ν . Для этого нужно так же, как в (3.76), всюду домножить на ν величины: R , C_p , b и на ν^2 величину a .

Джоуля–Томсона. В формулу (3.156) входит абсолютная температура T . Реальный термометр, проградуированный произвольно, измеряет некоторую эмпирическую температуру T' , которая находится во взаимно однозначном соответствии с абсолютной температурой: $T = T(T')$. Томсон провел серию экспериментов по измерению температур и давлений в доступных в те годы областях их изменения, а также приращений $\Delta T'$ и Δp в дифференциальном процессе. Сравнивая экспериментальные результаты с расчетами по формуле (3.156), он установил соответствие между показаниями своего термометра и абсолютной температурой (см. [3, § 46]).

Теперь попытаемся обобщить полученные результаты на случай *интегрального* процесса Джоуля–Томсона, когда перепад давлений достаточно велик (десятки или сотни атмосфер) и, следовательно, изменение температуры также будет большим. В этом случае производная $(\partial T/\partial P)_W$ уже не может считаться близкой к величине отношения $\Delta T/\Delta P$.

Заметим, однако, что вывод о постоянстве энтальпии в процессе Джоуля–Томсона был сделан нами без предположения о малости перепада давлений. Это позволяет мысленно заменить реальный (необратимый) процесс дросселирования на квазистатический (обратимый) процесс, происходящий при постоянном значении энтальпии, с теми же начальным и конечным давлением, что и в реальном процессе. Промежуточные состояния в реальном и модельном (обратимом) процессах будут различными, но начальное и конечное состояния будут общими, так как это равновесные состояния, а они однозначно определяются заданием двух независимых термодинамических параметров¹, в данном случае – энтальпии и давления. Следовательно, и конечные температуры в реальном и модельном процессах будут совпадать.

Квазистатический процесс можно представить как последовательность дифференциальных процессов, для которых справедлива формула (3.156). Тогда для

¹ Для однородных систем с постоянным количеством вещества и единственным внешним параметром.

разности начальной и конечной температур в данном процессе, а значит и в реальном процессе, находим

$$\begin{aligned}
 T_2 - T_1 &= \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_W dP = \\
 &= \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP. \quad (3.160)
 \end{aligned}$$

Знак дифференциального эффекта Джоуля–Томсона определяется знаком выражения, стоящего под интегралом в (3.160), поэтому, если на протяжении всего промежутка интегрирования он не изменяется, то такой же знак будет и у интегрального процесса. Таким образом, знак интегрального процесса Джоуля–Томсона также имеет температурную точку инверсии.

Температура инверсии для интегрального эффекта выше, чем для дифференциального (определяемого по формуле (3.159)), причем отличие тем значительнее, чем больше отклонение от модели идеального газа в начальном состоянии (большие давления). Отличие температур инверсии объясняется тем, что для положительности интегрального эффекта необязательно, чтобы дифференциальный эффект был положительным на всем промежутке интегрирования в (3.160) (см. [3, § 104]).

Выше говорилось о том, что в процессе Джоуля–Томсона энтропия должна возрастать. Рассмотрим дифференциальный процесс с малыми изменениями давления, температуры и объема. Тогда из (3.153) имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_W = -\frac{V}{T} < 0.$$

Здесь под V и T можно понимать как начальные, так и конечные значения объема и температуры. Таким образом, поскольку $dP < 0$, энтропия действительно возрастает.

Необходимо заметить, что (3.153) при $dW = 0$, строго говоря, описывает не реальный дифференциальный процесс Джоуля–Томсона, а модельный обратимый

процесс с теми же начальным и конечным состояниями и постоянным значением энтальпии. При этом первое слагаемое в (3.153) имеет смысл тепла, поглощенного в обратимом процессе, так как в реальном процессе $dS > 0$.

Иными словами, заменяя реальный процесс, происходящий без теплообмена, на обратимый, мы видим, что обратимый процесс с заданными начальным и конечным состояниями и $W = const$ должен идти с поглощением тепла. Это и означает, что в реальном процессе энтропия в конечном состоянии больше, чем в начальном.

Процесс Джоуля—Томсона используется для сжижения газов начиная с конца XIX столетия. В машинах *Линге* (1895 г.) газы сжижались в циклическом процессе, включающем многократное повторение сжатия с последующим отводом тепла, дросселирования и теплообмена встречных потоков газа до и после дросселирования. Газ в установке непрерывно пополнялся извне, а сжиженный газ отводился наружу.

Другой метод получения низких температур и сжижения газов осуществлялся в *методе Клода*, в котором, в отличие от машины Линде, вместо дросселирования использовалось адиабатическое расширение газов. Машины, использующие для охлаждения и последующего сжижения газов адиабатическое расширение, называются *детандерами*. При адиабатическом расширении охлаждению должны подвергаться не только реальные, но и идеальные газы, так как в отсутствие теплообмена совершаемая работа приводит к уменьшению внутренней энергии газа.

В современных установках для сжижения газов, как правило, вместо адиабатического расширения (выталкивания поршня) газ совершает работу, вращая турбину (*турбодетандеры*), и за счет этого охлаждается. В техническом отношении турбодетандеры предпочтительнее поршневых детандеров, так как в значительной мере упрощают проблему смазки при низких температурах. Первые турбодетандеры появились в 1930-е гг. в Германии, однако в открытой печати их действие впервые было рассмотрено *П.Л. Капицей* по данным

работы изобретенного и сконструированного им турбодетандера, поэтому в литературе закрепился термин *турбодетандер Капицы*.

Для достижения сверхнизких температур (до сотых и тысячных долей градуса Кельвина), когда практически все вещества находятся в кристаллическом состоянии, используется эффект *адиабатического размачивания* парамагнетиков или *магнитокалорический эффект*, который с термодинамической точки зрения аналогичен адиабатическому расширению газов, но в качестве внешнего параметра вместо давления выступает магнитное поле.

■ 3.19. Теорема Нернста

В соответствии с классической теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы, внутренняя энергия любой термодинамической системы должна быть линейной функцией температуры: $E \sim T$, и, следовательно, теплоемкость $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ должна быть постоянной величиной. Однако на опыте C_V уменьшается при понижении температуры. Данный факт не имеет объяснения ни с точки зрения первого и второго начал термодинамики, ни с точки зрения классической статистики.

В 1905 году Нернст, обобщая многочисленные экспериментальные данные, полученные при предельно низких температурах, пришел к заключению, что энтропия при $T \rightarrow 0$ перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = const.$$

Вслед за ним Планк предложил считать пределом энтропии при $T \rightarrow 0$ нуль. Данное предположение вполне соответствовало термодинамическому определению энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}; \quad S = \int \frac{\delta Q}{T},$$

согласно которому энтропия задана с точностью до постоянного слагаемого.

Эмпирическая закономерность, установленная Нернстом, в совокупности с постулатом Планка получили название *тепловой теоремы Нернста* или *третьего начала термодинамики*. Подчеркнем, что теорема Нернста не находит объяснения не только в феноменологической термодинамике, основанной на первом и втором началах, но и в классической статистической теории.

С точки зрения квантовой механики, при стремлении температуры к абсолютному нулю для любой подсистемы из энергетических соображений единственно возможным становится основное квантовое состояние, следовательно, единственным будет и микросостояние к которому стремится макроскопическая система при $T \rightarrow 0$. При этом в определении энтропии (3.10) $\Delta n \rightarrow 1$ и $S \rightarrow 0$ независимо от значений других термодинамических параметров (помимо температуры). Тем самым в квантовой статистике теорема Нернста доказана.

Из теоремы Нернста следует, что при $T \rightarrow 0$ теплоемкость обращается в нуль. Действительно,

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial(\ln T)}. \quad (3.161)$$

При $T \rightarrow 0$ $\ln T \rightarrow -\infty$. Графическая зависимость, соответствующая стремлению энтропии к нулю (или, по крайней мере, к постоянному значению) при $T \rightarrow 0$, представлена на рис. 3.19.1. Касательная к графику $S(\ln T)$ при $-\ln T \rightarrow \infty$ стремится к горизонтальной прямой, что с учетом (3.161) означает $C \rightarrow 0$.

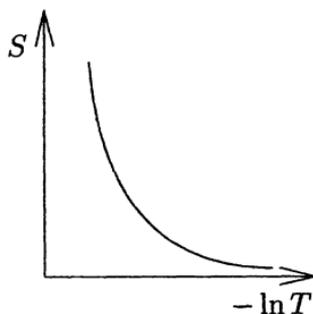


Рис. 3.19.1

При низких температурах в нуль обращаются как C_p и C_v , так и теплоемкости в любых других процессах, поскольку при $T \rightarrow 0$ энтропия зависит только от температуры и частная производная $\partial S/\partial T$ не отличается от полной:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = T \frac{dS}{dT}.$$

При температурах, близких к абсолютному нулю, практически все вещества переходят в кристаллическое состояние. Экспериментальная зависимость теплоемкости твердых тел от температуры при низких температурах имеет вид

$$C = \alpha T^3 ,$$

что соответствует теореме Нернста. Теоретическое объяснение такой температурной зависимости было дано Дебаем в 1912 году. В основу теории Дебая положено выражение для энергии колебаний кристаллической решетки как функции частоты колебаний, аналогичное известной формуле для спектральной плотности энергии равновесного излучения, полученной Планком из квантовых соображений. В современном изложении теория Дебая представляет собой квантовый расчет вклада в теплоемкость кристалла так называемых акустических фононов — квантов колебаний кристаллической решетки, преобладающих в энергетическом спектре твердого тела при низких температурах. Этим замечанием мы хотим еще раз подчеркнуть, что низкотемпературное поведение энтропии и теплоемкости, описываемое теоремой Нернста, имеет квантовую природу.

Другим важнейшим следствием тепловой теоремы Нернста является недостижимость абсолютного нуля температуры. Для доказательства данного утверждения достаточно рассмотреть процесс охлаждения при адиабатическом расширении (или размагничивании), имея в виду, что из любого равновесного состояния простой системы можно осуществить переход в любое другое равновесное состояние путем последовательного осуществления двух обратимых процессов: адиабатического и изотермического (это следствие того, что простая система имеет две термодинамические степени свободы).

Из определения теплоемкости C_V (3.50) следует, что

$$S(T_2, V) = S(T_1, V) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT . \quad (3.162)$$

При обратимом адиабатическом расширении система переходит из состояния (T_1, V_1) в состояние (T_2, V_2) , причем $V_2 > V_1$, $T_2 < T_1$ и

$$S(T_1, V_1) = S(T_2, V_2) . \quad (3.163)$$

Согласно (3.162),

$$\begin{aligned} S(T_1, V_1) &= S(T_2, V_1) - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)}{T} dT = \\ &= S(T_2, V_1) + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_v(T)}{T} dT , \end{aligned}$$

или, с учетом (3.163),

$$S(T_2, V_2) = S(T_2, V_1) + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_v(T)}{T} dT .$$

В частности, при $T_2 = 0$

$$S(0, V_2) = S(0, V_1) + \int_0^{T_1} \frac{C_v(T)}{T} dT . \quad (3.164)$$

Но, согласно теореме Нернста, при абсолютном нуле температуры энтропия обращается в нуль независимо от значений других параметров, следовательно

$$S(0, V_2) = S(0, V_1) = 0 . \quad (3.165)$$

Равенства (3.164) и (3.165) противоречат друг другу, так как

$$\int_0^{T_1} \frac{C_v(T)}{T} dT > 0 ,$$

поскольку $C_v > 0$ и $T > 0$. Отсюда следует, что T_2 не может быть равной нулю. Тем самым доказана недостижимость абсолютного нуля температуры.

■ 3.20. Зависимость термодинамических функций от числа частиц

До сих пор мы рассматривали системы с постоянным количеством частиц. При изменении числа частиц в системе меняются значения аддитивных термодинамических параметров. Для количественной характеристики этого изменения вводится понятие *химического потенциала*. Химическим потенциалом μ называется изменение внутренней энергии системы при добавлении к ней одной частицы в процессе с постоянными энтропией и объемом:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \mu(S, V, N). \quad (3.166)$$

Для систем с большим числом частиц изменение N на несколько единиц будет крайне малым по сравнению с N . В физике допускается обращение с такими величинами как с бесконечно малыми. Поэтому в (3.166) и в последующих выражениях мы будем использовать обозначения производных и интегралов, в которых подразумевается, что N обладает всеми свойствами непрерывно меняющейся переменной.

Определение химического потенциала позволяет обобщить основное термодинамическое тождество на случай систем с переменным числом частиц:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (3.167)$$

Система с единственным внешним параметром и переменным числом частиц, таким образом, будет иметь три термодинамические степени свободы.

Переходя от переменных (S, V, N) к переменным (T, V, N) , (S, P, N) , (T, P, N) так же, как это делалось в параграфе 3.14 при $N = const$, получим дифференциалы термодинамических потенциалов с учетом изменения числа частиц в системе:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (3.168)$$

$$dW = TdS + VdP + \mu dN , \quad (3.169)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN . \quad (3.170)$$

В соответствии с данными равенствами химический потенциал может быть представлен в виде частной производной свободной энергии, энтальпии или потенциала Гиббса:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,P} . \quad (3.171)$$

Термодинамические потенциалы F , W и Φ так же, как и внутренняя энергия, являются аддитивными функциями. Например, для суммы свободных энергий равновесных подсистем можно записать

$$\sum_k F_k = \sum_k (E_k - TS_k) = \sum_k E_k - T \sum_k S_k = E - TS = F .$$

Аналогично доказывается аддитивность W и Φ . Следствием аддитивности термодинамических потенциалов является их пропорциональность числу частиц. Кроме этого, зависимость от числа частиц содержится еще в аддитивных параметрах S и V . В общем виде зависимость E , F , W и Φ от N выглядит следующим образом:

$$E = N \varepsilon \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) , \quad (3.172)$$

$$F = N f \left(T, \frac{V}{N} \right) , \quad (3.173)$$

$$W = N w \left(\frac{S}{N}, P \right) , \quad (3.174)$$

$$\Phi = N \varphi(T, P) . \quad (3.175)$$

Действительно, только при такой зависимости аддитивные параметры S и V , если их выразить из (3.172–3.174), будут пропорциональны числу частиц в системе (см. также (3.15)). Величины ε , f , w и φ в соответствии

с (3.172–3.175) имеют смысл термодинамических потенциалов, отнесенных к одной частице, и называются удельными потенциалами.

Подставляя (3.172–3.175) в (3.166, 3.171), приходим к выводу, что

$$\begin{aligned}\mu &= \varepsilon + N \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial N} \right)_{S,V} = \mu(S, V, N) , \\ \mu &= f + N \left(\frac{\partial f}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu(T, V, N) , \\ \mu &= w + N \left(\frac{\partial w}{\partial N} \right)_{S,P} = \mu(S, P, N) , \\ \mu &= \varphi(T, P) = \mu(T, P) ,\end{aligned}\quad (3.176)$$

то есть, химический потенциал не будет зависеть от числа частиц только в том случае, когда он является функцией двух интенсивных параметров T и P . Заметим, что согласно (3.176) химический потенциал имеет смысл удельного потенциала Гиббса:

$$\Phi = \mu N , \quad (3.177)$$

поэтому переменные T и P будут для него характеристическими.

Введение дополнительного параметра N позволяет получить новые термодинамические потенциалы. Для этого нужно в равенствах (3.167–3.170) произвести замену

$$\mu dN = d(\mu N) - Nd\mu . \quad (3.178)$$

В дальнейшем нам потребуется один из этих потенциалов, так называемый Ω -потенциал, получаемый подстановкой (3.178) в (3.168):

$$d(F - \mu N) = d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu . \quad (3.179)$$

Так как $\mu N = \Phi$ и $\Phi = F + PV$, для Ω -потенциала имеем

$$\Omega = F - \mu N = F - \Phi = -PV . \quad (3.180)$$

Частные производные Ω -потенциала по характеристическим переменным, согласно (3.179), равны

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} &= -S, & \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} &= -P, \\ \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} &= -N. \end{aligned} \quad (3.181)$$

3.21. Большое каноническое распределение

Рассмотрим квазизамкнутую систему, которая может обмениваться с окружающей средой не только энергией, но и веществом. Для такой системы число частиц N является параметром, характеризующим микросостояние, наряду с фазовыми переменными $\{q, p\}$. Заметим, что в предыдущем параграфе переменная N рассматривалась как макропараметр, то есть, имела смысл медленно изменяющегося среднего числа частиц в системе. Будем считать в распределении Гиббса (2.14) свободную энергию и гамильтониан функциями числа частиц, формально рассматривая N как микропараметр с сохранением той же функциональной зависимости, что имеет место для N как макропараметра:

$$\rho(q, p, N) = e^{\frac{\Psi(T, V, N) - H(q, p, N, V)}{\Theta}}. \quad (3.182)$$

Заменяя в соответствии с (3.180)

$$\Psi(T, V, N) = F(T, V, N) = \Omega(T, V, \mu) + \mu N,$$

получаем так называемое *большое каноническое распределение*:

$$\rho(q, p, N) = e^{\frac{\Omega(T, V, \mu) + \mu N - H(q, p, N, V)}{\Theta}}, \quad (3.183)$$

в котором выделена не зависящая от микропараметров характеристическая функция макросостояния — Ω -потенциал, определяемый из условия нормировки

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma} e^{\frac{\Omega + \mu N - H}{\Theta}} d\Gamma = 1, \quad (3.184)$$

откуда

$$\Omega = -\Theta \ln \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma} e^{\frac{\mu N - H}{\Theta}} d\Gamma = -\Theta \ln Z, \quad (3.185)$$

где

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma} e^{\frac{\mu N - H}{\Theta}} d\Gamma$$

– большая статистическая сумма.

Для квазизамкнутой системы относительная флуктуация числа частиц должна быть малой:

$$\frac{\sqrt{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}} \ll 1. \quad (3.186)$$

Это означает, что функция $\rho(q, p, N)$ должна иметь резкий максимум вблизи \bar{N} . Поскольку мы не учитывали данного обстоятельства при введении большого канонического распределения, необходимо убедиться, что $\rho(q, p, N)$ (3.183) обладает этим свойством. Распределение по числу частиц получается интегрированием $\rho(q, p, N)$ по Γ -пространству:

$$\begin{aligned} \rho(N) &= \int_{\Gamma} \rho(q, p, N) d\Gamma = \int_{\Gamma} e^{\frac{\Omega + \mu N - H(q, p, N)}{\Theta}} d\Gamma = \\ &= e^{\frac{\Omega + \mu N}{\Theta}} \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(q, p, N)}{\Theta}} d\Gamma = e^{\frac{\Omega + \mu N - \Psi}{\Theta}}. \end{aligned} \quad (3.187)$$

Разложим $\Psi(N)$ в степенной ряд в окрестности \bar{N} :

$$\begin{aligned} \Psi(N) &= \Psi(\bar{N}) + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{T, V} (N - \bar{N}) + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial N^2} \right)_{T, V} (N - \bar{N})^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.188)$$

Производные $(\partial\Psi/\partial N)_{T,V}$ и $(\partial^2\Psi/\partial N^2)_{T,V}$ берутся при $N = \bar{N}$:

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial N}\right)_{T,V,N=\bar{N}} \equiv \mu, \quad (3.189)$$

$$\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial N^2}\right)_{T,V,N=\bar{N}} \equiv \gamma, \quad (3.190)$$

где μ – химический потенциал (см. (3.171)), γ – величина, подлежащая определению.

Подставляя (3.188–3.190) в (3.187) и ограничиваясь членами второго порядка, получаем

$$\begin{aligned} \rho(N) &= e^{\frac{\Omega + \mu N - \Psi(\bar{N}) - \mu(N - \bar{N}) - \gamma(N - \bar{N})^2/2}{\Theta}} = \\ &= e^{\frac{\Omega + \mu\bar{N} - \Psi(\bar{N})}{\Theta}} e^{-\frac{\gamma(N - \bar{N})^2}{2\Theta}} = \rho(\bar{N}) e^{-\frac{\gamma(N - \bar{N})^2}{2\Theta}}, \end{aligned} \quad (3.191)$$

где $\rho(\bar{N})$ – плотность вероятности для числа частиц в системе при $N = \bar{N}$.

Распределение (3.191) при $\gamma > 0$ называется *распределением Гаусса*. Заметим, что значения $\gamma \leq 0$ в (3.191) невозможны, так как противоречили бы условию нормировки (3.184). Тем не менее, докажем в общем случае, что γ , определяемая по формуле (3.190), всегда положительна.

Будем дифференцировать свободную энергию исходя из общего вида ее зависимости от числа частиц (3.173), выражающего аддитивность свободной энергии и объема:

$$\Psi = N f\left(T, \frac{V}{N}\right).$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\Psi}{\partial N}\right)_{T,V} &= f + N \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_{T,V} = \\ &= f + N \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V, \end{aligned} \quad (3.192)$$

где $v = V/N$ – удельный объем.

Производная удельного объема по числу частиц равна

$$\left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V = -\frac{V}{N^2}. \quad (3.193)$$

Подставляя ее в (3.192), получаем

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial N}\right)_{T,V} = f - \frac{V}{N} \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = f - v \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T. \quad (3.194)$$

Дифференцируя (3.194) по N , для второй производной свободной энергии находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial N^2}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial f}{\partial N}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T - \\ &- v \frac{\partial}{\partial N} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \right]_{T,V}. \end{aligned} \quad (3.195)$$

Первые два слагаемых в правой части, очевидно, взаимно уничтожаются. Производную в третьем слагаемом, так же как в (3.192), учитывая, что дифференцируемая функция зависит от N как сложная функция через удельный объем v , можно преобразовать:

$$\frac{\partial}{\partial N} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \right]_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial N}\right)_V = -\frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T,$$

где учтено также (3.193).

В результате для второй производной свободной энергии по числу частиц (3.195) при $N = \bar{N}$ получаем

$$\gamma = \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial N^2}\right)_{T,V,N=\bar{N}} = \frac{v^2}{\bar{N}} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T. \quad (3.196)$$

Учитывая далее, что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P,$$

и, следовательно, в соответствии с термодинамическим неравенством (3.146),

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0,$$

убеждаемся, что, согласно (3.196), $\gamma > 0$ в общем случае.

Вычисление γ для конкретной системы требует, таким образом, задания ее термического уравнения состояния. В частности, для идеального газа

$$PV = \bar{N}kT, \quad Pv = kT, \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{kT}{v^2}, \quad \gamma = \frac{kT}{\bar{N}} = \frac{\Theta}{\bar{N}}. \quad (3.197)$$

Гауссовское распределение (3.191) представляет собой симметричную относительно \bar{N} функцию, быстро уменьшающуюся с ростом отклонения N от \bar{N} и для равновесных макроскопических систем удовлетворяющую критерию квазизамкнутости (3.186). Убедимся в этом на примере идеального газа. Средний квадрат флуктуации числа частиц, вычисляемый для распределения (3.191), равен

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (N - \bar{N})^2 e^{-\frac{\gamma(N - \bar{N})^2}{2\Theta}} dN}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\gamma(N - \bar{N})^2}{2\Theta}} dN}.$$

Проводя в числителе интегрирование по частям (см. Приложение 1), получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} (N - \bar{N})^2 e^{-\frac{\gamma(N - \bar{N})^2}{2\Theta}} dN = \frac{\Theta}{\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\gamma(N - \bar{N})^2}{2\Theta}} dN,$$

и, следовательно,

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \frac{\Theta}{\gamma}.$$

Подставляя далее значение γ из (3.197), находим для средней квадратичной флуктуации числа частиц идеального газа

$$\sqrt{(N - \bar{N})^2} = \sqrt{\bar{N}}.$$

Относительная флуктуация

$$\delta_N = \frac{\sqrt{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}$$

для системы с большим числом частиц является чрезвычайно малой величиной. Ее зависимость от числа частиц подчиняется общей закономерности, установленной в параграфе 1.6 для относительных флуктуаций аддитивных параметров состояния.

■ 4.1. Условия равновесия фаз

До сих пор при рассмотрении равновесных систем мы считали их физические свойства однородными. На самом деле, система в состоянии равновесия может распадаться на пространственно ограниченные части (*фазы*) с различными значениями некоторых интенсивных параметров: плотности вещества m/V , удельного объема $v = V/N$, удельной энтропии $s = S/N$, молярных теплоемкостей C_p , C_v и других параметров. Например, жидкость может находиться в равновесии со своим насыщенным паром, твердая фаза – в равновесии с жидкой и т. д.

Установим условия равновесия между двумя фазами простой системы. В первую очередь очевидно, что необходимыми условиями равновесия являются равенство температур и равенство давлений двух фаз:

$$T_1 = T_2 , \quad (4.1)$$

$$P_1 = P_2 , \quad (4.2)$$

так как нарушение (4.1) привело бы к необратимому теплообмену, а нарушение (4.2) – к неравенству сил, действующих с разных сторон на границу раздела фаз, и, следовательно, к макроскопическому движению в системе.

Третье условие вытекает из требования минимума термодинамического потенциала Гиббса при постоянных температуре и давлении (см. (3.133)). При этом,

поскольку между фазами при заданных T и P возможен обмен веществом, потенциал Φ должен принимать минимальное значение как функция числа частиц.

Пусть Φ_1 и N_1 – потенциал Гиббса и количество частиц первой фазы, Φ_2 и N_2 – то же для второй фазы. Так как общее количество частиц $N_1 + N_2 = N$ – постоянная величина, из двух переменных N_1 и N_2 независимой является только одна. Будем считать суммарный потенциал Гиббса $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ функцией числа частиц в первой фазе. Тогда минимум Φ достигается при равенстве нулю производной

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} \right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial N_1} \right)_{T,P} = \\ &= \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial N_1} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial N_2} \right)_{T,P} = \mu_1 - \mu_2 = 0, \end{aligned}$$

где учтено, что при постоянном значении суммарного количества частиц прирост N_1 равен уменьшению N_2 и наоборот, то есть $dN_1 = -dN_2$.

Таким образом, минимум термодинамического потенциала Гиббса означает равенство химических потенциалов фаз, которое и представляет собой третье условие равновесия. Все три условия равновесия фаз можно объединить в одно функциональное равенство

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P). \quad (4.3)$$

Для системы с переменным числом частиц химический потенциал, заданный как функция температуры и давления, не зависит от числа частиц (см. параграф 3.20), то есть является функцией двух независимых переменных. Задание условия (4.3) уменьшает количество независимых переменных до одной. Действительно, один из аргументов функций $\mu_1(T, P)$ и $\mu_2(T, P)$, по крайней мере, в определенном диапазоне значений, может изменяться произвольно, тогда как второй определяется из (4.3), то есть, решение уравнения (4.3) представляет собой некую зависимость $P = P(T)$.

Данная зависимость на диаграмме (P, T) соответствует кривой равновесия фаз (см. рис. 4.1.1). Во всех

состояниях на этой кривой в системе присутствуют одновременно две фазы, находящиеся в равновесии друг с другом. Справа и слева от кривой равновесия расположены области, где возможно равновесие только одной из фаз (1 либо 2).

Если состояния равновесия двухфазной системы описываются с использованием интенсивных параметров T и P , то, в соответствии с вышеизложенным, можно говорить, что такая система имеет одну термодинамическую степень свободы. Однако при этом нужно иметь в виду, что существует еще одна скрытая (вырожденная) степень свободы, связанная с возможностью

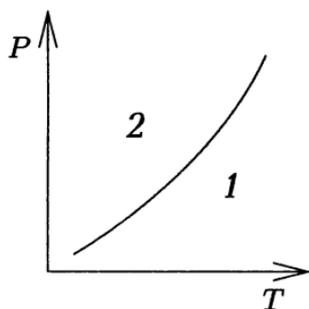


Рис. 4.1.1

изменения соотношения количества вещества в разных фазах при фиксированных T и P . Иными словами, каждому состоянию на кривой фазового равновесия (рис. 4.1.1) соответствует множество состояний с различными значениями количества частиц в фазах N_1 и N_2 или объемов, занимаемых фазами V_1 и V_2 (см. ниже). Далее при описании многофазных равновесий под количеством термодинамических степеней свободы мы будем понимать количество невырожденных степеней свободы, если в качестве параметров состояния используются температура и давление.

Условия равновесия трех фаз простой системы имеет вид¹

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P). \quad (4.4)$$

При задании двух скалярных уравнений количество степеней свободы простой системы становится равным нулю. Совместное решение уравнений (4.4) дает параметры так называемой *тройной точки* ($T_{тр}$, $P_{тр}$), в

¹ Утверждение о том, что если система 1 находится в равновесии с системой 2, а система 2 — с системой 3, то система 1 находится в равновесии с системой 3, иногда называют нулевым началом термодинамики. Легко видеть, что при рассмотрении фазовых равновесий данное утверждение оказывается тривиальным, так как из $\mu_1 = \mu_2$ и $\mu_2 = \mu_3$ следует, очевидно, $\mu_1 = \mu_3$.

которой могут находиться в равновесии три фазы, например, твердая, жидкая и газообразная.

На рис. 4.1.2 графически представлены области равновесия трех фаз простой системы на диаграмме (P, T) . Тройной точкой является точка пересечения кривых равновесия фаз (1,2), (1,3) и (2,3). Равновесие более чем трех фаз системы, состоящей из одинаковых молекул, невозможно.

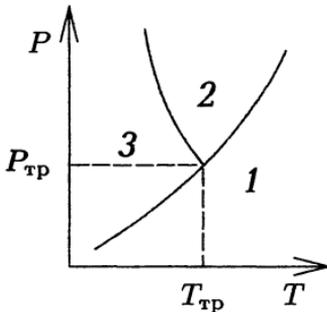


Рис. 4.1.2

В случае, если система состоит из нескольких различных веществ (компонент), между которыми не происходят химические реакции, дифференциал $d\Phi$ может быть представлен в виде

$$d\Phi = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i .$$

Отсюда видно, что каждая новая компонента добавляет один независимый термодинамический параметр (N_i) и, следовательно, — одну термодинамическую степень свободы. Для равновесной системы, содержащей n компонент, не вступающих в химические реакции, и k фаз, представляющих собой фазы отдельных компонент, количество термодинамических степеней свободы f равно

$$f = n + 2 - k . \quad (4.5)$$

Действительно, при $n = 1$ количество степеней свободы $f = 3 - k$, и каждая новая компонента, как указано выше, добавляет дополнительную степень свободы. Возможное количество фаз, одновременно находящихся в равновесии, определяется *правилом фаз Гиббса*:

$$k \leq n + 2 , \quad (4.6)$$

которое следует из (4.5), при учете, что число термодинамических степеней свободы не может быть меньше нуля. Для многокомпонентных систем, как видно из (4.6), k может быть больше трех.

Увеличение числа термодинамических степеней свободы приводит также к тому, что для смесей различных веществ равновесие трех фаз возможно не только при фиксированных T и P , но и в некотором интервале их значений. Поэтому, например, мы можем наблюдать в естественных условиях одновременно воду и лед (зная, что водяной пар всегда содержится в атмосфере) в не слишком широком, но конечном температурном интервале и при разных давлениях. Это обстоятельство обусловлено не только тем, что при таянии льда без создания специальных условий, как правило, нарушается термодинамическое равновесие, но и тем, что вода в данном случае входит в состав смеси, содержащей большое количество компонент.

Если изображать области равновесия фаз на диаграммах (T, V) или (P, V) , то состояния, в которых присутствуют одновременно две фазы, находящиеся в равновесии друг с другом, на этих диаграммах будут занимать целые области (заштрихованные области на рис. 4.1.3, а и рис. 4.1.3, б). Это проявление упоминавшейся выше скрытой степени свободы можно пояснить следующим образом. Справа и слева от заштрихованной области расположены состояния, в которых система однородна и в равновесии находится либо фаза 1, либо фаза 2. На правой границе области равновесия фаз выполняется условие $\mu_1(T, V) = \mu_2(T, 0)$ (рис. 4.1.3, а) или $\mu_1(P, V) = \mu_2(P, 0)$ (рис. 4.1.3, б), на левой границе — $\mu_1(T, 0) = \mu_2(T, V)$ (рис. 4.1.3, а) или $\mu_1(P, 0) = \mu_2(P, V)$ (рис. 4.1.3, б).

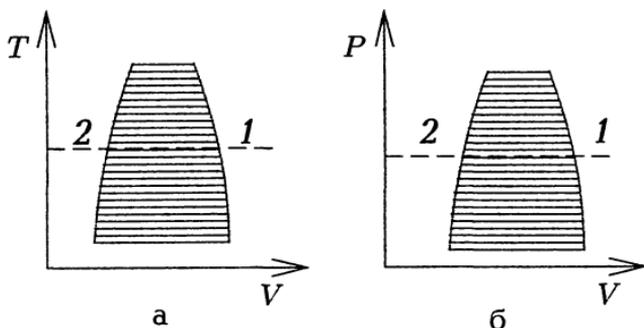


Рис. 4.1.3

Поскольку удельные объемы фаз отличаются, объемом системы на правой границе области равновесия фаз $V = V_1$ отличается от объема на левой границе $V = V_2$. В заштрихованной области – области равновесия фаз 1 и 2 – различные состояния при одинаковых T (рис. 4.1.3, а) и P (рис. 4.1.3, б) отличаются соотношением объемов фаз V_1 и V_2 (или количества частиц в разных фазах N_1 и N_2).

При изотермическом сжатии (горизонтальная штриховая прямая на рис. 4.1.3, а) до достижения правой границы области равновесия фаз вещество находится в фазе 1, далее зарождается фаза 2, и в состояниях внутри заштрихованной области при сжатии происходит уменьшение N_1 – количества частиц в фазе 1 и увеличение N_2 – количества частиц в фазе 2, так что общее число частиц $N_1 + N_2 = N$ остается постоянным. На левой границе заштрихованной области все вещество переходит в фазу 2, и дальнейшее сжатие происходит при однородном состоянии системы, соответствующем второй фазе. Аналогичным образом можно описать изобарное сжатие по диаграмме (P, V) на рис. 4.1.3, б, причем в области фазового равновесия процессы изотермического и изобарного сжатия будут совпадать, так как в соответствии с (4.3) температура и давление при этом находятся во взаимно однозначном соответствии.

Использование в качестве одного из параметров состояния при расслоении фаз аддитивного параметра приводит, таким образом, к проявлению вырожденной степени свободы. Независимым параметром наряду с T или P может выступать объем одной из фаз: V_1 или V_2 , количество частиц в одной из фаз: N_1 или N_2 , а также отношение объемов V_2/V_1 или отношение количеств частиц N_2/N_1 . При переходе к переменным T, P при помощи уравнений состояния фаз:

$$\mu_1(T, V_1(T, P)) = \mu_2(T, V_2(T, P))$$

или

$$\mu_1(P, V_1(T, P)) = \mu_2(P, V_2(T, P))$$

вновь получаем (4.3). При этом дополнительная степень свободы вырождается, что графически соответствует

вырождению области фазового равновесия на рис. 4.1.3 в кривую фазового равновесия на рис. 4.1.1.

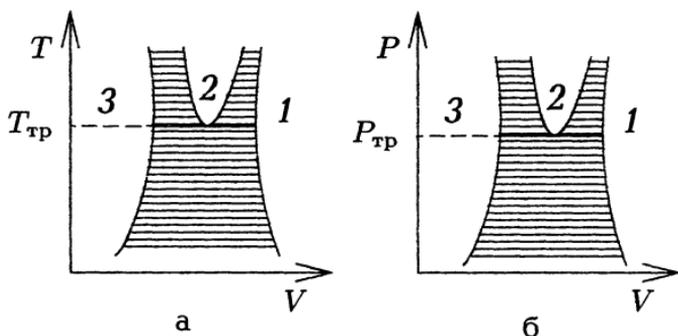


Рис. 4.1.4

На рис. 4.1.4 графически представлены области равновесия трех фаз на диаграммах (T, V) и (P, V) . Тройная точка на этих диаграммах соответствует горизонтальному отрезку, касательному к границе области равновесия одной из фаз. Например, для твердой, жидкой и газообразной фаз это будет горизонтальный отрезок в области равновесия фаз, проходящий через экстремум границы области жидкой фазы. Разным точкам отрезка соответствуют одни и те же значения температуры и давления, но разные соотношения объемов фаз.

4.2. Фазовые переходы

При переходе вещества из одной фазы в другую, происходящем в результате изменения внешних параметров через состояние равновесия фаз (*фазовом переходе*), некоторые термодинамические функции изменяются скачкообразно. Если функции, терпящие разрыв, выражаются через первые производные термодинамических потенциалов по характеристическим переменным, то такой переход называется фазовым переходом *первого рода*.

К фазовым переходам первого рода относятся: испарение (конденсация), плавление (кристаллизация), изменение кристаллической модификации (структуры кристаллической решетки) твердого тела.

Основные особенности фазовых переходов первого рода объясняются скачками удельного объема

$$v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T, \quad (4.7)$$

и удельной энтропии

$$s = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P. \quad (4.8)$$

Изменение объема системы при фазовом переходе, обусловленное разностью удельных объемов фаз, было рассмотрено нами ранее и представлено графически на рис. 4.1.3–4.1.4. Оно имеет место, таким образом, только для переходов первого рода.

Фазовый переход первого рода сопровождается поглощением или выделением определенного количества тепла (*скрытая теплота перехода*). Наличие скрытой теплоты перехода объясняется разностью удельных энтропий двух фаз:

$$q_{12} = \int_{s_1}^{s_2} T ds = T(s_2 - s_1), \quad (4.9)$$

где q_{12} – скрытая теплота перехода в расчете на одну молекулу при температуре T , s_1 и s_2 – значения удельной энтропии начальной и конечной фазы. Отметим, что выражение (4.9) следует непосредственно из второго начала термодинамики для обратимых процессов, так как фазовый переход осуществляется через состояния, в которых две фазы находятся в равновесии, то есть, процесс фазового превращения является обратимым. Значения скрытой теплоты прямого и обратного перехода, согласно (4.9), отличаются знаком:

$$q_{21} = -q_{12}.$$

Знак скрытой теплоты перехода однозначно связан со знаком изменения температуры при переходе из одной фазы в другую¹, а именно, при переходе с повыше-

¹ Имеется в виду изменение температуры при переходе из области равновесия одной фазы в область равновесия другой фазы при постоянном давлении, так как в процессе самого фазового превращения температура и давление остаются постоянными.

нием температуры тепло поглощается, а при переходе с понижением температуры – выделяется. Это можно доказать следующим образом.

На рис. 4.2.1 изображены зависимости химических потенциалов двух фаз от температуры при постоянном давлении. Точка пересечения $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$ соответствует фазовому переходу при данном значении давления. При температурах $T > T_0$ устойчивой¹ будет фаза 1, так как ее химический потенциал и, следовательно, потенциал Гиббса $\Phi = N\mu$ в этой температурной области меньше, а условием равновесия при заданных T и P является минимум Φ .

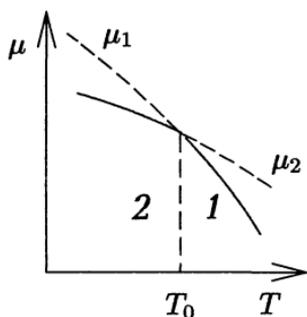


Рис. 4.2.1

Из тех же соображений при $T < T_0$ устойчивой будет фаза 2 (на рис. 4.2.1 $\mu(T)$, соответствующие устойчивым фазам, изображены сплошными линиями). Наклон кривых в точке пересечения таков, что для производных $(\partial\mu/\partial T)_P$ справедливо неравенство

$$s_2 = - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T} \right)_P < s_1 = - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T} \right)_P ,$$

и, следовательно, $q_{12} = T_0(s_2 - s_1) < 0$ – при переходе из высокотемпературной фазы 1 в низкотемпературную фазу 2 тепло выделяется, $q_{21} = T_0(s_1 - s_2) > 0$ – при обратном переходе тепло поглощается, что и требовалось доказать.

¹ До сих пор мы говорили только о равновесных и неравновесных состояниях, подразумевая, что равновесие является устойчивым, то есть, при отклонении от равновесного состояния система, предоставленная сама себе, необратимо стремится к равновесию. Однако, как будет видно ниже, в области значений термодинамических параметров, близких к точке фазового перехода первого рода, возможны так называемые *метастабильные состояния* – однофазные состояния неустойчивого равновесия, для которых небольшое нарушение однородности системы приводит к переходу в состояние с двумя фазами, являющееся устойчивым.

Конечность тепла, поглощаемого либо выделяемого в результате фазового перехода первого рода при фиксированной температуре, приводит к тому, что теплоемкость системы в состоянии фазового равновесия становится бесконечно большой.

В связи со скачком удельного объема при постоянных T и P в точке фазового перехода к бесконечности стремятся также *изотермический коэффициент сжимаемости*

$$\gamma = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

и *коэффициент теплового расширения*

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P.$$

Фазовыми переходами второго рода называются переходы, происходящие при непрерывном изменении удельной энтропии и удельного объема. При таких переходах не поглощается и не выделяется тепло и не происходит резкого изменения объема, но скачок испытывает теплоемкость

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P \quad (4.10)$$

и другие функции, выражающиеся через вторые производные термодинамических потенциалов по характеристическим переменным.

К фазовым переходам второго рода относятся: переход между парамагнитным и ферромагнитным (антиферромагнитным) состояниями кристаллических магнетиков (точка Кюри – для ферромагнетиков и ферритов, точка Нееля – для антиферромагнетиков), переходы в сверхпроводящее и сверхтекучее состояния.

Теория фазовых переходов второго рода выходит за рамки данного курса. Ее основные положения изложены в [1, гл.14] и [2, гл.8]. В дальнейшем мы будем рассматривать только фазовые переходы первого рода.

4.3. Формула Клапейрона — Клаузиуса

Условие (4.3) позволяет выразить производную dP/dT на кривой фазового равновесия (рис. 4.1.1). Приравняем дифференциалы правой и левой частей (4.3):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T dP &= \\ &= \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned} \quad (4.11)$$

и учтем, что

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -s; \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v.$$

Тогда (4.11) принимает вид

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP,$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}. \quad (4.12)$$

Полученное равенство, выражающее dP/dT на кривой равновесия через удельную теплоту перехода и разность удельных объемов фаз, называется *формулой Клапейрона—Клаузиуса*. При переходах между газообразной и жидкой фазами скрытая теплота перехода и разность удельных объемов всегда имеют одинаковый знак, поэтому $P(T)$ — монотонно возрастающая функция. Это справедливо в большинстве случаев и для переходов между жидкой и твердой фазами. Однако при плавлении льда, чугуна, висмута и некоторых сплавов удельный объем уменьшается и наклон кривой фазового равновесия становится отрицательным ($dP/dT < 0$).

При испарении удельный объем пара значительно превышает удельный объем жидкости: $v_2 \gg v_1$, поэтому в (4.12) можно пренебречь величиной v_1 :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T v_2}.$$

Считая пар идеальным газом

$$P \frac{V_2}{N_2} = P v_2 = kT ,$$

приходим к уравнению с разделяющимися переменными

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{kT^2} P ; \quad \frac{dP}{P} = \frac{q_{12}}{kT^2} dT . \quad (4.13)$$

Скрытая теплота перехода, вообще говоря, зависит от температуры, но в небольших температурных интервалах этой зависимостью можно пренебречь. Тогда интегрирование (4.13) дает

$$P = P_0 e^{-q_{12}/kT} . \quad (4.14)$$

Данное равенство приближенно определяет зависимость давления насыщенного пара, то есть газообразной фазы, находящейся в равновесии с жидкой, от температуры. Заметим, что однозначная связь между давлением насыщенного пара и температурой следует непосредственно из условия равновесия фаз (4.3).

■ 4.4. Критическая точка

Кривая равновесия фаз на диаграмме (P, T) может обрываться при конечных температуре и давлении. Точка обрыва кривой равновесия называется *критической точкой*, а соответствующие ей $T = T_{кр}$ и $P = P_{кр}$ – критическими температурой и давлением. При $T > T_{кр}$ и $P > P_{кр}$ исчезает различие между фазами. Это означает, что разность удельных объемов и удельных энтропий фаз при приближении к критической точке уменьшается, а в ней обращается в нуль.

Кривая равновесия фаз на диаграмме (P, T) и области равновесия фаз на диаграммах (P, V) и (T, V) представлены на рис. 4.4.1. Значение критического объема $V_{кр}$ зависит от количества вещества в системе. Обычно под $V_{кр}$ понимают критический объем одного моля. Переход между фазами при наличии критической точки,

как видно из рис. 4.4.1, можно осуществить, минуя состояния фазового равновесия, в процессе, огибающем критическую точку.

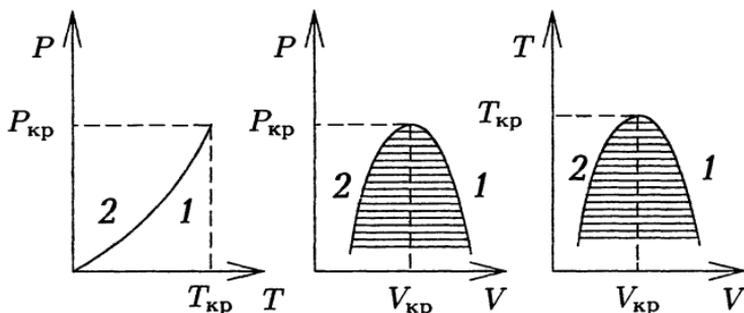


Рис. 4.4.1

Критическое состояние может иметь место только для фаз, между которыми нет структурных различий, а все различия являются чисто количественными. Например, при высоких температуре и давлении жидкая и газообразная фазы перестают отличаться. Это явление для некоторых жидкостей можно наблюдать визуально по исчезновению границы раздела между жидкостью и ее насыщенным паром при нагревании в запаянном прозрачном сосуде.

При переходах жидкость ↔ твердое тело или газ ↔ твердое тело происходит изменение структуры системы: появление либо разрушение кристаллической решетки. Это изменение имеет качественный характер, так как состояния, промежуточного между наличием или отсутствием кристаллической решетки, не существует. Кристаллическая структура появляется (исчезает) скачкообразно в определенной (пусть малой) макроскопической части системы, и в дальнейшем зародыш новой фазы разрастается за счет другой фазы. В этом случае критическая точка не может существовать, так как фазовый переход возможен только через состояния, в которых присутствуют одновременно две фазы. Кривая фазового равновесия при этом либо уходит на бесконечность, либо оканчивается в точке пере-

сечения с кривыми равновесия других фаз. Аналогичные рассуждения можно провести для переходов между различными кристаллическими модификациями, для которых критическое состояние также невозможно.

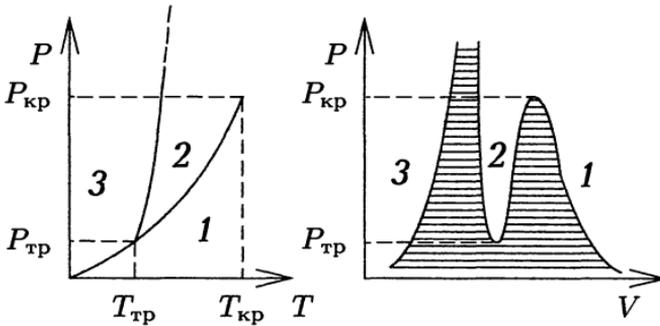


Рис. 4.4.2. Области равновесия фаз:
1 – газообразная, 2 – жидкая, 3 – твердая

На рис. 4.4.2 изображены диаграммы (P, T) и (P, V) для областей равновесия газообразной, жидкой и твердой фазы. На этих диаграммах можно видеть одновременно тройную и критическую точки, причем критическое состояние имеется только между жидкостью и газом.

Подчеркнем, что все приведенные выше диаграммы фазовых равновесий в целях наглядности изображены не в реальном масштабе. Так, для воды параметры тройной и критической точек имеют следующие значения: $T_{тр} = 273,16 \text{ K}$, $P_{тр} = 0,6106 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$, $T_{кр} = 647,35 \text{ K}$, $P_{кр} = 2,211 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$.

■ 4.5. Изотермы Ван-дер-Ваальса и конденсация газов

Проанализируем фазовый переход между жидкостью и газом, используя для описания состояния вещества уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (4.15)$$

Мы пришли к этому уравнению в параграфе 3.9 путем введения поправок в уравнение состояния идеального газа, позволяющих приближенно учесть конечность размеров молекул и их взаимодействие на расстоянии. При этом подразумевалось, что система, описываемая уравнением Ван-дер-Ваальса, однородна и близка по свойствам к реальным газам. Сравнение зависимости $P(T, V)$ (4.15) с опытом, как уже упоминалось, дает удовлетворительное согласие для газов вплоть до температур, при которых происходит конденсация, а также для жидкостей в состояниях, близких к точке фазового перехода.

Перепишем (4.15) в виде

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0. \quad (4.16)$$

При постоянной температуре это — уравнение третьей степени по V , зависящее от P как от параметра. Так как коэффициенты уравнения вещественны, оно имеет один либо три корня. Это означает, что изотерма Ван-дер-Ваальса на диаграмме (P, V) может иметь одну либо три точки пересечения с прямой $P = const$.

При высоких температурах в (4.15) можно пренебречь вторым слагаемым в правой части. В этом случае для изотермического процесса ($T = const$) приходим к монотонно убывающей зависимости $P(V)$:

$$P = \frac{RT}{V - b},$$

которая на диаграмме (P, V) изображается гиперболой, почти не отличающейся от изотермы идеального газа. Данная кривая один раз пересекается прямой $P = const$ при любых значениях P . Три корня уравнения (4.16), следовательно, возможны только при достаточно низких температурах.

На рис. 4.5.1 изображены четыре изотермы Ван-дер-Ваальса, соответствующие температурам $T_1 < T_2 < T_{кр} < T_3$. Можно видеть, что при температурах $T < T_{кр}$ изотермы имеют минимум и максимум, что и создает возможность трех точек пересечения с прямой $P = const$ в некотором интервале давлений при

$P < P_{кр}$. С повышением температуры экстремумы изотерм Ван-дер-Ваальса ($(\partial P/\partial V)_T = 0$; $(\partial^2 P/\partial V^2)_T > 0$ – в минимуме, и $(\partial^2 P/\partial V^2)_T < 0$ – в максимуме) сближаются до слияния в критической точке, которая является точкой перегиба ($(\partial P/\partial V)_T = 0$ и $(\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$).

На участке между экстремумами при $P < P_{кр}$ производная $(\partial P/\partial V)_T > 0$, что противоречит термодинамическому неравенству (3.146), поэтому в области, заключенной между минимумами и максимумами (на рис. 4.5.1 она ограничена штриховой кривой), состояния системы не могут описываться уравнением Ван-дер-Ваальса.

В области, ограниченной на рис. 4.5.1 сплошной кривой с вершиной в критической точке, устойчивыми будут состояния равновесия жидкости и газа. Однако

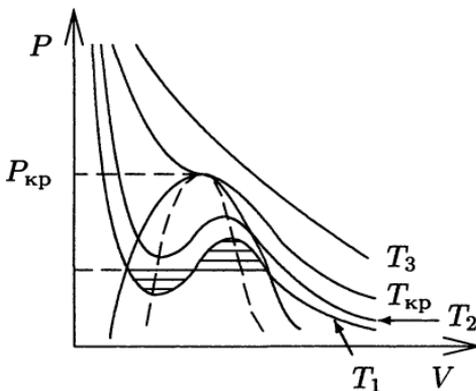


Рис. 4.5.1

на участках изотерм между границей области фазового равновесия и экстремумами изотерм возможны и однофазные состояния. Эти состояния являются неустойчивыми (метастабильными) и называются соответственно переохлажденным (пересыщенным) паром и перегретой жидкостью. При появлении в системе центров конденсации (для пересыщенного пара) или центров парообразования (для перегретой жидкости) метастабильные состояния переходят в устойчивые состояния с двумя фазами.

Граница области, где в равновесии могут находиться жидкость и газ, задается *правилом Максвелла*, которое заключается в следующем. Если провести прямую $P = const$, пересекающую изотерму Ван-дер-Ваальса таким образом, что площади областей между участками изотермы и прямой (заштрихованные области на рис. 4.5.1) равны, то соответствующее давление P при

данной температуре будет давлением насыщенного пара, а крайние точки пересечения прямой $P = const$ и изотермы будут точками границы области равновесия фаз.

Правило Максвелла вытекает из энергетических соображений. В самом деле, если представить себе обратимый цикл между границами области равновесия фаз, состоящий из волнообразного участка изотермы и изобарного участка (цикл $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 1$ на рис. 4.5.2), то суммарное поглощенное тепло

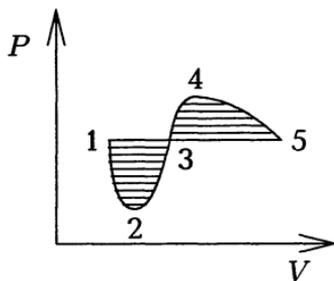


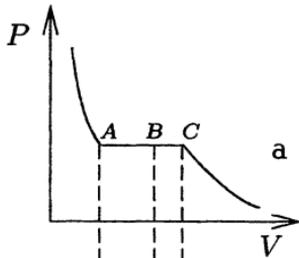
Рис. 4.5.2

в таком цикле равно нулю, поскольку складывается из двух одинаковых слагаемых противоположного знака: скрытой теплоты прямого и обратного переходов. В соответствии с первым началом термодинамики это означает обращение в нуль суммарной работы в цикле, что и приводит к равенству заштрихованных площадей на диаграмме (P, V). При этом, правда, нужно иметь в виду, что на опыте такой цикл неосуществим, поскольку участок $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ не может соответствовать реальному процессу. Тем не менее, справедливость правила Максвелла подтверждается экспериментально.

Реальная изотерма при температуре ниже критической будет, таким образом, состоять из участков изотермы Ван-дер-Ваальса справа и слева от области фазового равновесия и участка с постоянным давлением, равным давлению насыщенного пара при данной температуре. Наклонные участки соответствуют изотермам газа (большие значения объема) и жидкости (малые значения объема), горизонтальный участок описывает изотермическое изменение объема при обратимом фазовом переходе (см. рис. 4.5.3, а).

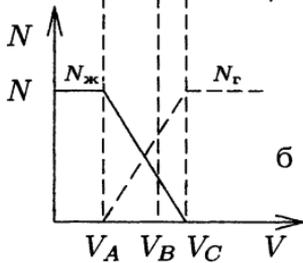
Соотношение количеств газа и жидкости при заданных температуре и объеме определяется *правилом рычага*. Согласно этому правилу, отношение числа частиц газа к числу частиц жидкости при значении объема V_B равно отношению отрезков горизонтального участка изотермы (AB/BC на рис. 4.5.3). Докажем это.

Точка C соответствует границе области равновесия газообразной фазы, поэтому объем системы в этой точке равен



$$V_C = N v_{\Gamma} ,$$

где N — полное число частиц в системе, v_{Γ} — удельный объем газа при данной температуре и давлении насыщенного пара. Аналогично для точки A



$$V_A = N v_{\text{ж}} ,$$

где $v_{\text{ж}}$ — удельный объем жидкости при тех же температуре и давлении. В произвольной промежуточной точке B объем системы определяется как сумма

Рис. 4.5.3

объемов газа и жидкости:

$$V_B = N_{\Gamma} v_{\Gamma} + N_{\text{ж}} v_{\text{ж}} .$$

Отсюда длина отрезка BC получается равной

$$BC = V_C - V_B = (N - N_{\Gamma}) v_{\Gamma} - N_{\text{ж}} v_{\text{ж}} = N_{\text{ж}} (v_{\Gamma} - v_{\text{ж}}) ,$$

так как, очевидно, $N - N_{\Gamma} = N_{\text{ж}}$. Для AB аналогично:

$$AB = V_B - V_A = N_{\Gamma} v_{\Gamma} - (N - N_{\text{ж}}) v_{\text{ж}} = N_{\Gamma} (v_{\Gamma} - v_{\text{ж}}) .$$

Отношение отрезков, таким образом, определяется сформулированным выше правилом рычага:

$$\frac{AB}{BC} = \frac{N_{\Gamma}}{N_{\text{ж}}} .$$

В соответствии с правилом рычага, количество частиц газа и жидкости в области равновесия фаз линейно зависит от объема системы:

$$N_{\Gamma} = N \frac{V - V_A}{V_C - V_A} \quad N_{\text{ж}} = N \frac{V_C - V}{V_C - V_A} .$$

На рис. 4.5.3, б показана зависимость от объема числа частиц в жидкой фазе (сплошная линия) и в газообразной фазе (штриховая линия).

Правило рычага справедливо не только для переходов между жидкостью и газом, но и для других фазовых переходов первого рода.

■ 4.6. Закон соответственных состояний

Найдем параметры критической точки газа Ван-дер-Ваальса. Как указывалось выше, она является точкой перегиба изотермы, соответствующей температуре $T_{кр}$. В точке перегиба обращаются в нуль первая и вторая производные

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Дифференцируя (4.15) при постоянной температуре, получаем для первой производной

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0, \quad (4.17)$$

для второй производной

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0. \quad (4.18)$$

Исключая температуру из (4.18) при помощи (4.17), находим *критический объем* одного моля (киломоля) газа Ван-дер-Ваальса ¹:

$$V_{кр} = 3b. \quad (4.19)$$

Подставляя $V_{кр}$ в любое из уравнений (4.17, 4.18), получаем *температуру в критической точке*:

$$T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}. \quad (4.20)$$

¹ Аддитивный параметр V относится к одному молю (киломолю) вещества, так как мы исходим из уравнения состояния (4.15), написанного для одного моля (киломоля).

Для нахождения третьего неизвестного $P_{кр}$ используем уравнение состояния (4.15). В результате имеем

$$P_{кр} = \frac{a}{27b^2}. \quad (4.21)$$

Критические параметры $V_{кр}$, $T_{кр}$ и $P_{кр}$ зависят только от постоянных a и b уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, то есть, принимают определенные значения для каждого конкретного вещества.

Введем *приведенные параметры*:

$$\varphi = \frac{V}{V_{кр}}, \quad \tau = \frac{T}{T_{кр}}, \quad \pi = \frac{P}{P_{кр}}. \quad (4.22)$$

Выражая P , V и T из (4.22) и подставляя в (4.15) с учетом (4.19–4.21), получаем уравнение состояния Ван-дер-Ваальса в приведенных параметрах

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (4.23)$$

Данное уравнение не содержит констант, относящихся к конкретному веществу, и в этом смысле является универсальным – одинаковым для всех веществ, описываемых уравнением Ван-дер-Ваальса. Состояния с заданными приведенными параметрами π , τ и φ для разных веществ называются *соответственными*, а уравнение (4.23) – *законом соответственных состояний*.

Задание пары критических параметров, например экспериментальное измерение $T_{кр}$ и $P_{кр}$ (третий параметр может быть получен из уравнения состояния), эквивалентно заданию постоянных a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса, поэтому переход к приведенным параметрам позволяет исключить a и b и прийти к закону соответственных состояний. Это возможно не только для уравнения Ван-дер-Ваальса, но и для других интерполяционных уравнений состояния реальных газов, содержащих две независимых константы, характеризующих вещество. Закон соответственных состояний, таким образом, имеет более общий характер, чем уравнение (4.23). Он утверждает возможность установления

соответствия между состояниями различных веществ, а именно, состояниями с одинаковыми тройками приведенных параметров, и записи универсального уравнения состояния (не обязательно в виде (4.23)), не содержащего характеристик вещества.

■ 5.1. Распределение Больцмана

Полная энергия газа складывается из кинетических и потенциальных энергий отдельных молекул. Кинетическая энергия молекулы одноатомного газа представляет собой энергию поступательного движения:

$$\epsilon_{i\text{кин}} = \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}.$$

Поскольку молекулы *идеального газа* не взаимодействуют между собой, потенциальной энергией они будут обладать только при наличии внешнего силового поля. В этом случае потенциальная энергия отдельной молекулы будет заданной функцией ее координат (одинаковой для всех молекул):

$$\epsilon_{i\text{пот}} = \epsilon_{\text{пот}}(x_i, y_i, z_i).$$

Если бы мы учитывали взаимодействие между молекулами, то $\epsilon_{i\text{пот}}$ зависела бы не только от координат данной молекулы, но и от координат других молекул.

Функция Гамильтона одноатомного идеального газа, таким образом, имеет вид

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + \epsilon_{\text{пот}}(x_i, y_i, z_i) \right). \quad (5.1)$$

Подстановка данной функции в распределение Гиббса приводит к представлению $\rho(q, p)$ в виде произ-

ведения функций, зависящих от импульсов и координат отдельных молекул:

$$\begin{aligned} \rho(q, p) &= \\ &= \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^N \exp \left(-\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m\Theta} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(x_i, y_i, z_i)}{\Theta} \right). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Это означает независимость распределений вероятностей для отдельных молекул. Заметим, что в отношении распределения по импульсам последнее справедливо для любой классической системы (см. параграф 2.3), в то время как в отношении распределения по координатам — только для идеальных газов, так как только в этом случае потенциальная энергия молекулы не зависит от координат других молекул.

Каждый из сомножителей в (5.2) представляет собой равновесную функцию распределения для отдельной молекулы:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = A e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\Theta}} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\Theta}}, \quad (5.3)$$

называемую *распределением Максвелла–Больцмана*.

Функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ имеет вид

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f_p(\mathbf{p}) f_q(\mathbf{r}),$$

что позволяет рассматривать $f_p(\mathbf{p})$ и $f_q(\mathbf{r})$ как независимые распределения вероятностей для координат и импульсов. Распределение по импульсам (или скоростям)

$$f_p(\mathbf{p}) = (2\pi m\Theta)^{-3/2} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\Theta}}$$

называется *распределением Максвелла*. Оно было подробно рассмотрено в параграфе 2.3 (см. (2.29–2.30)).

Распределение молекул по координатам во внешнем силовом поле

$$f_q(\mathbf{r}) = C e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\Theta}} \quad (5.4)$$

называется *распределением Больцмана*.

В отличие от распределения Максвелла, постоянная нормировки C в (5.4) не является универсальной, а зависит от конкретного вида функции $\varepsilon_{\text{пот}}(x, y, z)$:

$$C^{-1} = \int_V e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(x, y, z)}{\Theta}} d\mathbf{r},$$

где интегрирование проводится по всему объему V , занимаемому системой. Поэтому распределение Больцмана обычно записывают в виде функции, не содержащей константы C :

$$dN = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{\Theta}} d\mathbf{r}, \quad (5.5)$$

где dN – количество частиц в бесконечно малом элементе объема $d\mathbf{r} \equiv dV$, n_0 – концентрация молекул в области, где $\varepsilon_{\text{пот}} \rightarrow 0$. Значение $\varepsilon_{\text{пот}}$ в (5.5) берется в точке, к которой прилегает объем $d\mathbf{r}$, либо на поверхности с постоянным значением потенциальной энергии (тогда в качестве dV рассматривается объем бесконечно тонкого слоя, прилегающего к этой поверхности).

Распределение (5.5) можно также переписать для концентрации молекул:

$$n = \frac{dN}{dV} = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{\Theta}}. \quad (5.6)$$

Условие нормировки для распределений (5.5–5.6) очевидно:

$$n_0 \int_V e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}}{\Theta}} d\mathbf{r} = N, \quad (5.7)$$

– в результате интегрирования dN по всему объему системы (либо ее части) получаем N – полное количество частиц в системе (ее части).

Формула для вычисления среднего значения произвольной функции координат молекул $G(\mathbf{r})$ с учетом условия нормировки (5.7) имеет вид

$$\bar{G} = \frac{n_0}{N} \int_V G(\mathbf{r}) e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})}{\Theta}} d\mathbf{r} = \frac{\int_V G(\mathbf{r}) e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})}{\Theta}} d\mathbf{r}}{\int_V e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})}{\Theta}} d\mathbf{r}}. \quad (5.8)$$

Радиус-вектор \mathbf{r} всегда может быть задан в декартовых координатах, однако иногда, в случае, если потенциальное поле обладает определенным типом симметрии, удобнее задавать \mathbf{r} в соответствующих криволинейных координатах, так, чтобы одна из них оставалась постоянной на поверхности $\varepsilon_{\text{пот}} = \text{const}$. В последнем случае $\varepsilon_{\text{пот}}$ будет функцией одной переменной, под dV нужно понимать объем бесконечно тонкого слоя, прилегающего к поверхности постоянной потенциальной энергии, и интегрирование по объему сводится к однократному интегралу.

Рассмотрим в качестве примера распределение Больцмана для газа в поле тяжести Земли. Вблизи земной поверхности поле можно считать однородным:

$$\varepsilon_{\text{пот}}(z) = mgz,$$

где m — масса молекулы, g — ускорение свободного падения, ось z направлена вертикально вверх. Изменение концентрации газа с высотой в однородном поле тяжести, согласно (5.6), задается так называемой *барометрической формулой*:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad (5.9)$$

где n_0 — концентрация на высоте, соответствующей началу отсчета координаты z .

Барометрическая формула справедлива, строго говоря, только если газ находится в состоянии полного равновесия. Для этого необходимо, чтобы температура была одинаковой во всем объеме и чтобы отсутствовали макроскопические потоки газа. На высотах порядка нескольких метров эти условия с хорошей точностью

выполняются, но изменение концентрации, предсказываемое барометрической формулой для таких высот, ничтожно мало, и им можно пренебречь.

При температуре 300 K , в соответствии с барометрической формулой, концентрация воздуха должна уменьшаться вдвое на высоте около 6 км , в три раза — на высоте около $9,6\text{ км}$. Однако, как известно, на столь больших высотах температура на несколько десятков градусов Кельвина меньше, чем на уровне моря. Говорить о полном отсутствии воздушных потоков в масштабах десяти километров также невозможно. Таким образом, для реальной атмосферы условия равновесия в точности никогда не выполняются, и барометрическая формула является приближенной.

Для частиц, масса которых намного больше массы молекул, изменение концентрации с высотой становится заметным на малых высотах. При этом легко обеспечить выполнение условий равновесия в эксперименте. В знаменитых *опытах Перрена* по определению числа Авогадро исследовалось распределение по высоте зерен гуммигута — шарообразных частиц радиуса $\sim 10^{-7}\text{ м}$ и массы $\sim 10^{-17}\text{ кг}$, что на восемь-девять порядков больше массы молекул воздуха. Концентрация взвешенных в воде частиц гуммигута при комнатной температуре уменьшалась в несколько раз на высотах $\sim 100\text{ мкм}$ (наблюдения проводились при помощи короткофокусного микроскопа с глубиной поля зрения $\sim 1\text{ мкм}$). В условиях опыта на частицу, кроме силы тяжести, в противоположном направлении действует сила Архимеда, поэтому в (5.9) вместо массы m нужно брать разность масс частицы и вытесненной воды: $m \rightarrow \Delta m = m - m_{\text{в}}$. Результаты опытов с высокой точностью подтвердили барометрическую формулу и позволили определить постоянную Больцмана k и число Авогадро $N_A = R/k$.

На высотах, для которых существенной становится неоднородность поля тяжести Земли, тем более невозможно говорить о выполнении условий равновесия для атмосферных газов. Однако формальная запись распределения Больцмана в этом случае приводит к выводам, имеющим принципиальный характер.

Потенциальная энергия молекулы массы m в земном поле тяжести равна

$$\varepsilon_{\text{пот}} = -G \frac{mM}{r}, \quad (5.10)$$

где G – гравитационная постоянная, M – масса Земли, r – расстояние молекулы от центра Земли. Распределение Больцмана в таком потенциальном поле имеет вид

$$n = n_0 e^{-\frac{GmM}{r\Theta}}. \quad (5.11)$$

Здесь n_0 – предел концентрации воздуха при $r \rightarrow \infty$, который, таким образом, должен иметь конечное значение. Однако масса атмосферы конечна и, следовательно, не может быть распределена в сколь угодно большом объеме. Это означает, что атмосфера планеты в принципе не может находиться в равновесном состоянии (даже если каким-либо образом поддерживать постоянную температуру во всем объеме и исключить макроскопические потоки газа) и должна рассеиваться в межпланетное пространство.

Рассмотрим еще один пример использования классического распределения Больцмана для системы невзаимодействующих частиц во внешнем силовом поле. Пусть система электрических диполей находится в однородном внешнем электрическом поле с напряженностью E_0 ¹. Носителями дипольных моментов не обязательно должны быть молекулы идеального газа. Сама молекулярная система может находиться в жидком и даже кристаллическом состоянии, но если взаимодействие между диполями пренебрежимо мало по сравнению со взаимодействием диполя с внешним полем, для их направлений по отношению к силовым линиям поля применимо распределение Больцмана.

¹ Аналогичную задачу можно рассматривать для системы магнитных диполей во внешнем магнитном поле. Требование однородности поля здесь относится к физически бесконечно малому объему, то есть, получаемые ниже результаты в заданной точке справедливы и для неоднородного поля.

Потенциальная энергия дипольного момента \mathbf{p}_0 во внешнем электрическом поле равна

$$\varepsilon_{\text{пот}} = -(\mathbf{p}_0 \mathbf{E}_0) = -p_0 E_0 \cos \vartheta, \quad (5.12)$$

где ϑ — угол между векторами \mathbf{p}_0 и \mathbf{E}_0 . Минимуму потенциальной энергии соответствует выстраивание всех дипольных моментов вдоль направления внешнего поля: $(\mathbf{p}_0 \mathbf{E}_0) = p_0 E_0$; $\cos \vartheta = 1$. Однако такому выстраиванию препятствует тепловое движение.

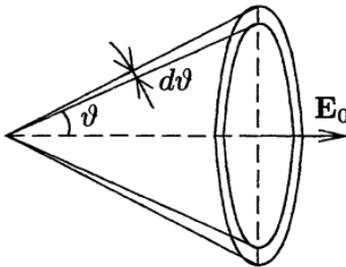


Рис. 5.1.1

Направления векторов дипольных моментов, ориентированных по отношению к вектору \mathbf{E}_0 в интервале углов $\vartheta \div \vartheta + d\vartheta$, лежат в пространстве между поверхностями круговых конусов с углами при вершине от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$ (см. рис. 5.1.1). В равновесии, согласно распределению Больцмана (5.5), количество диполей в данном интервале углов пропорционально больцмановскому фактору $e^{-\varepsilon_{\text{пот}}/\Theta}$ и телесному углу между поверхностями конусов, который, в свою очередь, пропорционален площади кольца, ограниченного сечениями конусов плоскостью, перпендикулярной их оси симметрии: $d\sigma \sim \sin \vartheta d\vartheta$,

$$dN(\vartheta) = A e^{p_0 E_0 \cos \vartheta / \Theta} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (5.13)$$

Среднее значение проекции дипольного момента на силовую линию электрического поля

$$\begin{aligned} \bar{p}_{0x} &= \frac{\int_0^\pi p_0 \cos \vartheta e^{p_0 E_0 \cos \vartheta / \Theta} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{p_0 E_0 \cos \vartheta / \Theta} \sin \vartheta d\vartheta} = \\ &= p_0 \left[\text{cth} \left(\frac{p_0 E_0}{\Theta} \right) - \frac{\Theta}{p_0 E_0} \right], \end{aligned}$$

или

$$\bar{p}_{0x} = p_0 L \left(\frac{p_0 E_0}{\Theta} \right), \quad (5.14)$$

где
$$L(x) = \operatorname{cth}x - \frac{1}{x}$$

– функция Ланжевена. Удельная поляризация среды (средний дипольный момент единицы объема), обусловленная влиянием внешнего поля на постоянные дипольные моменты в состоянии теплового равновесия, определяется выражением

$$\mathcal{P} = np_0 L\left(\frac{p_0 E_0}{\Theta}\right), \quad (5.15)$$

где n – концентрация диполей. Аналогичная формула имеет место для удельной намагниченности (магнитного момента единицы объема) парамагнетиков.

При малых значениях напряженности поля и достаточно высоких температурах ($p_0 E_0 / \Theta \ll 1$) гиперболический котангенс можно приближенно представить несколькими членами степенного ряда:

$$\operatorname{cth}x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

Если ограничиться двумя первыми членами ряда, (5.15) принимает вид

$$\mathcal{P} \approx \frac{np_0^2 E_0}{3\Theta}. \quad (5.16)$$

Данная зависимость ориентационной поляризации диэлектриков (или намагниченности парамагнетиков) от температуры при слабых полях подтверждается на опыте и называется *законом Кюри*.

Для квантовых газов энергия i -го состояния системы E_i при отсутствии взаимодействия между молекулами (идеальный газ) представляет собой сумму энергий частиц. Это позволяет ввести в рассмотрение распределение в энергетическом спектре квантовых состояний отдельной частицы. Обозначим посредством ε_k энергию k -го состояния частицы. Тогда энергия системы равна

$$E_i = \sum_k n_k \varepsilon_k \quad \text{при условии:} \quad N = \sum_k n_k, \quad (5.17)$$

где n_k — количество частиц в k -м состоянии, N — полное количество частиц в системе. Каждому квантовому состоянию газа в целом (i -му состоянию) соответствует определенный набор чисел n_k , называемых *числами заполнения*. Суммирование ведется по всем состояниям отдельных частиц.

Метод неопределенных множителей Лагранжа позволяет переписать (5.17) в виде

$$E_i = \xi N + \sum_k n_k (\varepsilon_k - \xi),$$

где ξ — неопределенный множитель Лагранжа, а числа заполнения n_k формально можно считать независимыми. Подстановка данного выражения в распределение Гиббса приводит к разбиению вероятности i -го состояния газа на произведение

$$\begin{aligned} w_i &= \frac{1}{Z} e^{-E_i/\Theta} = A \prod_k \left(e^{\frac{\xi - \varepsilon_k}{\Theta}} \right)^{n_k} = \\ &= A \prod_k \left(a e^{-\frac{\varepsilon_k}{\Theta}} \right)^{n_k}, \end{aligned} \quad (5.18)$$

в котором сомножители $a \exp(-\varepsilon_k/\Theta)$ относятся к отдельным частицам.

Однако данное обстоятельство недостаточно для того, чтобы функцию $a \exp(-\varepsilon_k/\Theta)$ можно было считать одночастичной функцией распределения. Для этого требуется дополнительно, чтобы квантовое состояние любой частицы не зависело от того, в каких состояниях находятся другие частицы.

В квантовой механике отсутствие силового взаимодействия между частицами (идеальность газа) еще не означает независимости их квантовых состояний. Существует взаимное влияние частиц, находящихся в одном квантовом состоянии (обменное взаимодействие). Например, для частиц с полуцелым спином (*фермионов*) в одном квантовом состоянии (состоянии с определенным набором квантовых чисел) не может находиться

более одной частицы (*принцип Паули*). Для частиц с целым спином (*бозонов*) обменное взаимодействие также влияет на вероятность заполнения квантовых состояний. Идеальные газы, для которых взаимное влияние частиц, находящихся в одном состоянии, становится существенным, называют *вырожденными*. Статистике и термодинамике вырожденных квантовых газов посвящена следующая глава.

Обменным взаимодействием можно пренебречь в случае, если газы сильно разрежены, то есть количество доступных по энергиям квантовых состояний намного превышает количество частиц. При этом средние значения чисел заполнения будут много меньше единицы:

$$\bar{n}_k \ll 1, \quad (5.19)$$

что и позволяет пренебрегать взаимовлиянием частиц, находящихся в одном квантовом состоянии. Отметим, что для газов, состоящих из атомов и молекул, плотности, при которых критерий (5.19) остается справедливым, значительно превосходят плотности, при которых газ перестает соответствовать модели идеального.

Для сильно разреженных газов, таким образом, каждый из сомножителей в (5.18) можно рассматривать как одночастичную функцию распределения

$$f_k = a e^{-\varepsilon_k/\Theta}, \quad (5.20)$$

а вероятность нахождения n_k частиц в k -м состоянии будет, очевидно, равна¹

$$w_{n_k} = b \left(a e^{-\varepsilon_k/\Theta} \right)^{n_k}. \quad (5.21)$$

В частности, для сильно разреженного газа $w_0 = b \approx 1$, так как незаполненность k -го состояния, согласно (5.19), представляется практически достоверным событием, $w_1 = b f_k \approx f_k$, вероятностями состояний с числами заполнения $n_k > 1$, согласно (5.19), можно пренебречь.

¹ Необходимость двух нормировочных констант a и b в (5.21) объясняется наличием двух независимых условий нормировки: $\sum_{n_k} w_{n_k} = 1$ и $\sum_k n_k = N$.

С учетом этого для средних значений чисел заполнения получаем

$$\bar{n}_k = 0 \cdot 1 + 1 \cdot f_k = f_k = a e^{-\varepsilon_k/\Theta}, \quad (5.22)$$

то есть f_k (5.20) в данном случае имеет смысл среднего числа заполнения k -го состояния или вероятности того, что в k -м состоянии находится одна частица, что для сильно разреженного газа, как только что было показано, — одно и то же. Постоянная a может быть определена из условия нормировки

$$\sum_k \bar{n}_k = N.$$

Одночастичное распределение для невырожденного квантового идеального газа в виде (5.20) или (5.22) называется *распределением Больцмана*. Оно представляет собой распределение вероятностей (или чисел заполнения) по квантовым микросостояниям частицы. В отличие от классического распределения Больцмана, в показатель экспоненты квантового распределения входит полная энергия микросостояния ε_k , в частности, в отсутствие внешних полей и внутренней структуры частицы ε_k дает значение ее кинетической энергии в k -м состоянии.

Другой вывод распределения Больцмана для разреженных квантовых газов основывается на использовании большого канонического распределения для системы частиц, находящихся в k -м состоянии. Хотя такая система не является макроскопической, поскольку содержит малое количество частиц, статистический подход к ней возможен, если ввести в рассмотрение равновесный ансамбль, элементами которого будут микросостояния данной системы в разные моменты времени¹. Условие квазизамкнутости для совокупности частиц в k -м состоянии обеспечивается отсутствием силового взаимодействия между частицами идеального газа.

Количество частиц в рассматриваемой системе $N = n_k$, энергия $E = n_k \varepsilon_k$, Ω -потенциал обозначим Ω_k .

¹ В таком же статистическом смысле понимаются все одночастичные функции распределения.

Большое каноническое распределение (3.183) задает вероятности различных значений чисел заполнения:

$$w_{n_k} = \exp\left(\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{\Theta}\right). \quad (5.23)$$

Поскольку для разреженного газа $\bar{n}_k \ll 1$, вероятность $n_k = 0$ $w_0 = \exp(\Omega_k/\Theta)$ близка к единице. С учетом этого для вероятности обнаружить одну частицу в k -м состоянии можно написать

$$w_1 = e^{(\mu - \varepsilon_k)/\Theta}. \quad (5.24)$$

Если пренебречь вероятностями значений $n_k > 1$, то для среднего числа заполнения k -го квантового состояния получаем

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k=0}^1 w_{n_k} n_k = w_1 = e^{(\mu - \varepsilon_k)/\Theta}. \quad (5.25)$$

Выражения (5.24, 5.25) соответствуют квантовому распределению Больцмана; сравнивая их с (5.20–5.22), получаем значение нормировочной постоянной

$$a = e^{\mu/\Theta}.$$

5.2. Статистический интеграл одноатомного идеального газа

Вычислим статистический интеграл (интеграл состояний) одноатомного идеального газа. По определению

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-\frac{H(q,p,\lambda)}{\Theta}} d\Gamma. \quad (5.26)$$

Функция Гамильтона одноатомного идеального газа имеет вид

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2, \quad (5.27)$$

где m – масса, N – количество частиц, p_i – скалярные импульсы (по три декартовых составляющих вектора импульса у каждой частицы). Роль внешнего параметра выполняет объем V , занимаемый системой. Поскольку функция Гамильтона не зависит от координат, интегрирование по координатам каждой из частиц в (5.26) дает объем системы:

$$\iiint dx_k dy_k dz_k = V .$$

С учетом этого, подставляя гамильтониан (5.27) в (5.26), имеем

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_i^2/2m\Theta} dp_i , \quad (5.28)$$

где учтено также, что в интеграле (5.26) используется безразмерный фазовый объем:

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{3N} \frac{dq_i dp_i}{h^s} ,$$

h – постоянная Планка, $s = 3N$ – количество степеней свободы одноатомного газа, содержащего N частиц. Проводя интегрирование в (5.28), для статистического интеграла одноатомного идеального газа окончательно получаем

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi m\Theta)^{3N/2} . \quad (5.29)$$

Если при интегрировании по микросостояниям в фазовом пространстве учитывать неразличимость частиц, то это приведет к появлению в (5.26, 5.28, 5.29) дополнительного множителя $1/N!$ (см. параграф 1.3 и параграф 3.2), который в большинстве случаев не играет существенной роли и становится необходим лишь тогда, когда при проведении расчетов непосредственно используется свойство аддитивности функций состояния (энтропии, свободной энергии и потенциала Гиббса).

Статистический интеграл (5.29) позволяет получить зависимость свободной энергии одноатомного идеального газа от температуры и объема:

$$\Psi = F = -\Theta \ln Z = -NkT \ln V - \frac{3}{2}NkT \ln T + \text{const} \cdot T. \quad (5.30)$$

Свободная энергия, заданная как функция T и V , является характеристической. С ее помощью могут быть установлены все необходимые соотношения между термодинамическими функциями состояния одноатомного идеального газа. В частности

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \quad (5.31)$$

– термическое уравнение состояния;

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = Nk \ln V + \frac{3}{2}Nk \ln T + S_0 \quad (5.32)$$

– зависимость энтропии от температуры и объема (при помощи (5.31) энтропия может быть выражена далее через (T, P) или (P, V));

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}NkT \quad (5.33)$$

– калорическое уравнение состояния и т. д.

Напомним, что внутреннюю энергию можно вычислить также непосредственно при помощи статистического интеграла по формуле (3.2):

$$E = \Theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta}.$$

Подстановка в данное выражение статистического интеграла (5.29), разумеется, приводит к результату, совпадающему с (5.33).

При вычислении интеграла состояний (5.29) мы не рассматривали возможность взаимодействия частиц газа с внешним силовым полем. Соответствующее обобщение не представляет большой сложности. Для этого нужно к кинетической энергии в (5.27) добавить потенциальную энергию молекул во внешнем поле, то есть, использовать гамильтониан вида (5.1) и проводить интегрирование по координатам в (5.26), задавая конкретную зависимость $\varepsilon_{\text{пот}}(x_i, y_i, z_i)$.

5.3. Статистическая сумма многоатомного идеального газа

Для идеальных газов, молекулы которых состоят из нескольких атомов, при описании микросостояний, помимо координат и импульсов поступательного движения, необходимо рассматривать также микропараметры, относящиеся к внутреннему движению молекул (колебательному, вращательному, электронному).

При рассмотрении внутреннего движения молекул, в отличие от поступательного движения, почти всегда необходим квантовый подход. Будем считать, что поступательное и различные типы внутреннего движения независимы друг от друга. Это означает, что их энергии суммируются, а соответствующие динамические переменные и квантовые числа независимы. Полная энергия системы, входящая в распределение Гиббса, может быть представлена как сумма энергии поступательного движения $E_{tr}(q, p)$, совпадающей с кинетической энергией одноатомного идеального газа (при этом под массой частицы понимается суммарная масса всех атомов молекулы), и энергий внутреннего движения N молекул:

$$E = E_{tr} + \sum \epsilon_{\text{мол}} ,$$

где $\epsilon_{\text{мол}}$ – энергия внутреннего движения одной молекулы – может принимать значения ϵ_k из спектра квантовых состояний, одинакового для всех молекул. С учетом этого

$$Z = \int_{\Gamma} e^{-E_{tr}/\Theta} \left(\sum_k e^{-\epsilon_k/\Theta} \right)^N d\Gamma , \quad (5.34)$$

где интегрирование ведется по фазовому пространству координат и импульсов поступательного движения молекул, а статистическая сумма по спектру квантовых состояний внутреннего движения отдельной молекулы

$$Z_1 = \sum_k e^{-\epsilon_k/\Theta} \quad (5.35)$$

Статистические суммы Z_1 в (5.34) не зависят от фазовых переменных и могут быть вынесены из-под знака интеграла, тогда

$$Z = Z_{tr} Z_1^N. \quad (5.36)$$

Это соответствует независимости микросостояний поступательного и внутреннего движений. Z_{tr} в (5.36) совпадает со статистическим интегралом одноатомного идеального газа (5.29).

В свою очередь, разные типы внутреннего движения (вращательное, колебательное, электронное) будем считать квазинезависимыми, то есть, соответствующие микросостояния задаются независимыми квантовыми числами, по возможным значениям которых и производится суммирование, а энергия внутреннего движения молекулы в k -м состоянии представляется в виде суммы энергий вращательного состояния — ϵ_{rot} , колебательного состояния — ϵ_{vib} и электронного состояния — ϵ_{el} :

$$\epsilon_k = \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{el}. \quad (5.37)$$

Подстановка (5.37) в (5.35) приводит к тому, что экспонента под знаком суммы распадается на произведение экспонент, а сумма произведений, в которых каждый из сомножителей является функцией своего, независимого от других, квантового числа, равна произведению соответствующих сумм¹:

$$Z_1 = Z_{1rot} Z_{1vib} Z_{1el}, \quad (5.38)$$

где отдельные сомножители представляют собой суммы вида (5.35) для соответствующего типа внутреннего движения.

С учетом (5.38) статистическая сумма многоатомного идеального газа (5.36) принимает вид

$$Z = Z_{tr} Z_{1rot}^N Z_{1vib}^N Z_{1el}^N. \quad (5.39)$$

При вычислении статистических сумм Z_{1rot} , Z_{1vib} и Z_{1el} необходимо учитывать, что каждому типу движения, вообще говоря, соответствует не одно, а набор

¹ Так же, как интеграл от произведения функций независимых переменных равен произведению интегралов.

нескольких квантовых чисел. Поэтому при одной и той же энергии может реализовываться несколько квантовых состояний, для которых одно из квантовых чисел имеет определенное значение, а другие принимают несколько допустимых различных значений (вырождение). Суммирование в выражениях типа (5.35) должно производиться по всем квантовым микросостояниям, то есть каждой энергии ε_α должно соответствовать количество одинаковых слагаемых $\exp(-\varepsilon_\alpha/\Theta)$, равное количеству микросостояний с данной энергией.

Свободная энергия многоатомного идеального газа, согласно (5.36), имеет вид

$$F = -\Theta \ln Z_{tr} - N\Theta \ln Z_1, \quad (5.40)$$

где первое слагаемое совпадает со свободной энергией одноатомного идеального газа (5.30), а второе определяется количеством частиц, температурой и спектром квантовых состояний отдельной частицы, то есть, не зависит от объема системы. Поэтому давление

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial F_{\text{одноат}}}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}.$$

То есть, *термическое уравнение состояния одинаково для одноатомных и многоатомных идеальных газов.*

Мы установили, что следствием независимости поступательного и внутреннего движения молекул идеальных газов, а также независимости различных типов внутреннего движения является представление статистической суммы в виде произведения соответствующих статистических сумм (интегралов), относящихся к различным степеням свободы (см. (5.36, 5.38–5.39)). Аналогично для системы, содержащей несколько различных, химически не взаимодействующих идеальных газов, статистическая сумма смеси равна произведению статистических сумм компонент:

$$Z = \prod_i Z_{tr}^{(i)} \left[Z_1^{(i)} \right]^{N_i},$$

где величины, помеченные индексом i , относятся к отдельным компонентам. Отсюда для свободной энергии смеси имеем

$$F = -\Theta \ln Z = -\Theta \sum_i \left(\ln Z_{ir}^{(i)} + N_i \ln Z_1^{(i)} \right) = \sum_i F_i ,$$

а для давления –

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = - \sum_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial V} \right)_{T,N_i} = \sum_i P_i ,$$

где

$$P_i = - \left(\frac{\partial F_i}{\partial V} \right)_{T,N_i} = \frac{N_i kT}{V}$$

– парциальное давление i -й компоненты – давление, которое создавала бы данная компонента при заданных температуре и объеме в отсутствии других компонент. Закон сложения парциальных давлений (или аддитивности свободных энергий) в смеси химически невзаимодействующих идеальных газов называется *законом Дальтона*.

■ 5.4. Статистический интеграл реального газа

Функцию Гамильтона газа при учете взаимодействия молекул друг с другом можно представить в виде

$$H = H_{ид} + H_{вз} , \quad (5.41)$$

где $H_{ид}$ – гамильтониан в приближении идеального газа, второе слагаемое представляет собой вклад потенциальной энергии взаимодействия между молекулами.

Для статистического интеграла (суммы) реального газа, таким образом, имеем:

$$Z = \sum e^{-(H_{ид} + H_{вз})/\Theta} , \quad (5.42)$$

где символ \sum является обобщенным обозначением интегрирования по непрерывно меняющимся переменным и суммирования по дискретным состояниям внутреннего движения молекул.

В газообразном состоянии межмолекулярное взаимодействие настолько слабо, что практически никак не влияет на спектр квантовых состояний отдельной молекулы. Это позволяет при вычислении Z в (5.42) применить все полученные выше результаты.

Поскольку $H_{вз}$ при классическом описании является функцией координат молекул, отличие от идеального газа сводится к интегрированию по координатам при вычислении Z_{tr} , а именно, вместо множителя V^N в (5.28–5.29), получаемого в отсутствии зависимости подынтегральной функции от координат, появится интеграл по координатному подпространству фазового пространства от функции $\exp(-H_{вз}/\Theta)$. В результате интеграл состояний реального газа может быть выражен через статистическую сумму идеального газа следующим образом:

$$Z = Z_{ид} \frac{1}{V^N} \int e^{-H_{вз}/\Theta} dq = Z_{ид} Q, \quad (5.43)$$

где

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{V^N} \int e^{-H_{вз}/\Theta} dq = \\ &= \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-H_{вз}/\Theta} dr_1 dr_2 \dots dr_N \end{aligned} \quad (5.44)$$

– *конфигурационный интеграл*; $dr_i = dx_i dy_i dz_i$ – произведение приращений координат i -й молекулы.

Вычисление конфигурационного интеграла осуществляется в следующем приближении.

1. Среднее расстояние между молекулами (r_{ik}) считается достаточно большим по сравнению с расстояниями, на которых межмолекулярное взаимодействие становится определяющим. Вследствие этого можно ограничиться учетом парных взаимодействий, так как вероятность сближения в пределах радиуса взаимодействия трех и более молекул будет пренебрежимо малой. Потенциальную энергию взаимодействия молекул при этом можно представить в виде

$$H_{вз} = \sum_{i < k} u_{ik}, \quad (5.45)$$

где u_{ik} — энергия взаимодействия i -й и k -й молекул; суммирование ведется по всем значениям k и по $i < k$ с тем, чтобы энергия взаимодействия одной и той же пары молекул не входила в сумму дважды.

2. Зависимость $u_{ik}(r_{ik})$ на малых расстояниях соответствует сильному отталкиванию, на больших расстояниях — слабому притяжению (см. рис. 5.4.1, а). Для описания сил отталкивания на малых расстояниях применим модель упругих шаров. Данная модель приводит к замене плавной кривой $u_{ik}(r_{ik})$ на рис. 5.4.1, а на вертикальную потенциальную стенку, не позволяющую молекулам сближаться так, чтобы расстояния между их центрами становилось меньше "диаметра" молекулы σ (см. рис. 5.4.1, б). При

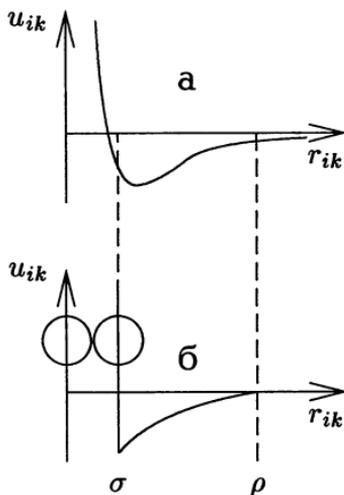


Рис. 5.4.1

При $r_{ik} > \sigma$ будем считать функцию $u_{ik}(r_{ik})$ монотонно возрастающей от некоторого отрицательного значения энергии парного взаимодействия до нуля при $r_{ik} > \rho$ (ρ — радиус взаимодействия). Такая кривая качественно изображена на рис. 5.4.1, б. Конкретный вид функции $u_{ik}(r_{ik})$ в данной области может задаваться из соображений соответствия расчетов с экспериментом¹.

Необходимо иметь в виду, что энергия взаимодействия пары молекул в газе u_{ik} при расстояниях между их центрами $r_{ik} > \sigma$ всегда мала в сравнении с характерной энергией теплового движения: $|u_{ik}| \ll \Theta$. Обращение в нуль $u_{ik}(r_{ik})$ при $r_{ik} \geq \rho$ в нашей модели непосредственно вытекает из приближения парного взаимодействия (5.45). Действительно, если бы u_{ik} была отлична от нуля при любых r_{ik} , то пренебрежение одно-

¹ Обычно за основу берутся теоретические представления о природе сил притяжения на больших расстояниях, приводящие к определенному виду функции $u_{ik}(r_{ik})$, зависящей от параметра, значение которого определяется из опыта.

временным взаимодействием трех и более частиц было бы необосновано. В конкретных расчетах с заданной функцией $u_{ik}(r_{ik})$ последнее обстоятельство не играет принципиальной роли, так как если эта функция быстро стремится к нулю при возрастании расстояния между молекулами, то при интегрировании по r_{ik} ограничение верхним пределом $r_{ik} \sim \rho$ не играет существенной роли, и промежуток интегрирования можно продолжить до бесконечности, так как основной вклад в конфигурационный интеграл дают взаимодействия в пределах $r_{ik} < \rho$. Таким образом, радиус взаимодействия ρ оценивается приближенно, а конечный результат расчета конфигурационного интеграла не обязательно будет от него зависеть.

Потенциальная энергия парного взаимодействия u_{ik} зависит только от расстояния между парой молекул. Если положение одной из молекул зафиксировать и принять в качестве начала отсчета, то при интегрировании по объему переменными величинами будут координаты второй молекулы относительно первой. Будем считать началом отсчета положение молекулы, соответствующей первому индексу, тогда

$$u_{ik}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|) = u_{ik}(r_{ik}) = u_{ik}(\mathbf{r}_k) .$$

Упорядочим слагаемые в сумме (5.45) следующим образом:

$$\begin{aligned} H_{вз} &= \sum_{i < k} u_{ik} = \\ &= (u_{12}) + (u_{13} + u_{23}) + \dots + \left(\sum_{i=1}^{k-1} u_{ik} \right) + \dots , \quad (5.46) \end{aligned}$$

где в скобках собраны группы слагаемых, зависящих соответственно от $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots, \mathbf{r}_k, \dots$ ¹.

Это позволяет при подстановке $H_{вз}$ в формулу для вычисления конфигурационного интеграла (5.44) представить многократный интеграл в виде произведения интегралов:

¹ Точнее, каждое из слагаемых u_{ik} зависит от r_{ik} , но последующее интегрирование по \mathbf{r}_{ik} в пределах всего объема, занимаемого системой, эквивалентно интегрированию по \mathbf{r}_k .

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \int e^{-\frac{u_{12}}{\Theta}} d\mathbf{r}_2 \int e^{-\frac{u_{13} + u_{23}}{\Theta}} d\mathbf{r}_3 \dots \times \\
 &\quad \times \int e^{-\frac{1}{\Theta} \sum_{i=1}^{k-1} u_{ik}} d\mathbf{r}_k \dots = \\
 &= \frac{1}{V^N} \prod_{k=1}^N \int e^{-\frac{1}{\Theta} \sum_{i=1}^{k-1} u_{ik}} d\mathbf{r}_k . \quad (5.47)
 \end{aligned}$$

Введем обозначение:

$$I_k = \int_V e^{-\frac{1}{\Theta} \sum_{i=1}^{k-1} u_{ik}} d\mathbf{r}_k . \quad (5.48)$$

Сомножитель в подынтегральной функции $e^{-u_{ik}/\Theta}$ в принятом нами приближении будет равен нулю при $r_{ik} < \sigma$, так как в этой области $u_{ik} \rightarrow \infty$. При $r_{ik} > \sigma$ в силу неравенства $|u_{ik}| \ll \Theta$ можно приближенно написать

$$e^{-u_{ik}/\Theta} \approx 1 - \frac{u_{ik}}{\Theta} = 1 + \frac{|u_{ik}|}{\Theta} .$$

Обозначим

$$\alpha_{ik} \equiv 1 - e^{-u_{ik}/\Theta} .$$

Функция $\alpha_{ik}(r_{ik})$ в нашем приближении принимает значения

$$\alpha_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{при } r_{ik} < \sigma , \\ \approx u_{ik}/\Theta = -|u_{ik}|/\Theta & \text{при } r_{ik} > \sigma , \end{cases} \quad (5.49)$$

причем в области $r_{ik} > \sigma$ абсолютная величина $|\alpha_{ik}| \ll 1$.

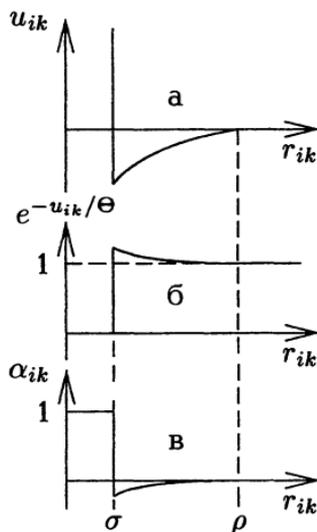


Рис. 5.4.2

Графики зависимостей $e^{-u_{ik}/\Theta}$ и $\alpha_{ik}(r_{ik})$ от r_{ik} в сравнении с функцией $u_{ik}(r_{ik})$ изображены на рис. 5.4.2 (без соблюдения реальных масштабов).

Используя введенную величину α_{ik} , перепишем интеграл (5.48) в виде

$$I_k = \int \prod_{i=1}^{k-1} (1 - \alpha_{ik}) d\mathbf{r}_k = \\ = \int \left(1 - \sum_{i=1}^{k-1} \alpha_{ik} + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j \neq i} \alpha_{ik} \alpha_{jk} + \dots \right) d\mathbf{r}_k .$$

Приближение парного взаимодействия (5.45) допускает только такие конфигурации системы, при которых в пределах радиуса взаимодействия k -й молекулы может находиться не более одной молекулы. Поэтому, если $\alpha_{ik} \neq 0$, то все α_{jk} с $j \neq i$ равны нулю (см. рис. 5.4.2, в), и в выражении для I_k под интегралом остаются только слагаемые не выше первого порядка по α_{ik} :

$$I_k = \int \left(1 - \sum_{i=1}^{k-1} \alpha_{ik} \right) d\mathbf{r}_k = \\ = V - \sum_{i=1}^{k-1} \int \alpha_{ik} d\mathbf{r}_k = V + (k-1)\beta , \quad (5.50)$$

где интегралы

$$\beta = - \int \alpha_{ik} d\mathbf{r}_k$$

будут, очевидно, одинаковыми для любых i и k . Далее будем использовать обозначения α и u без индексов, имея в виду, что соответствующие функции принимают одни и те же значения для любой пары молекул при одинаковых расстояниях r между ними (напомним, что при интегрировании по всем возможным положениям k -й молекулы в объеме V мы отсчитываем ее радиус-вектор от положения i -й молекулы, так что в каждом

из интегралов под знаком суммы в (5.50) аргументом функции α является расстояние между молекулами).

Подставляя (5.50) в выражение для конфигурационного интеграла (5.47), получим

$$Q = \frac{1}{V^N} \prod_{k=1}^N I_k = \prod_{k=1}^N \left[1 + (k-1) \frac{\beta}{V} \right] =$$

$$= 1 + \sum_{k=1}^N (k-1) \frac{\beta}{V} + \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k} \left[(k-1)(l-1) \left(\frac{\beta}{V} \right)^2 \right] + \dots$$
(5.51)

Поскольку отклонение свойств реальных газов от свойств идеального газа должно описываться небольшими поправками, величина $(k-1)\beta/V$ в (5.51) будет малой по сравнению с единицей. Поэтому можно пренебречь слагаемыми высоких порядков по параметру (β/V) , начиная с $(\beta/V)^2$. Учет этих слагаемых выходит за пределы точности приближения парного взаимодействия. В самом деле, из предыдущих вычислений следует, что первая сумма в (5.51) представляет собой интегральный вклад в Q от всевозможных конфигураций системы, при которых каждая молекула один раз сближается со всеми остальными, произведение, стоящее под знаком второй суммы, соответствует учету конфигураций, при которых две молекулы (k -я и l -я) одновременно сближаются с каждой из остальных молекул, слагаемые порядка $(\beta/V)^3$ будут описывать вклад конфигураций, при которых одновременно сближаются четыре молекулы, и т. д.

Сумма арифметической прогрессии

$$\sum_{k=1}^N (k-1) = \frac{N(N-1)}{2},$$

и, следовательно, в принятом нами приближении конфигурационный интеграл равен

$$Q = 1 + \frac{N(N-1)\beta}{2V}, \quad (5.52)$$

а статистическая сумма реального газа (5.43) –

$$Z = Z_{\text{ид}} \left(1 + \frac{N(N-1)\beta}{2V} \right). \quad (5.53)$$

Обратим внимание, что число $N(N-1)/2$ равно количеству возможных парных комбинаций в системе из N частиц, так что величина (β/V) имеет смысл аддитивного вклада взаимодействия пары молекул в конфигурационный интеграл. Принимая во внимание, что $N \gg 1$, в формулах (5.52–5.53) обычно заменяют $N(N-1)$ на N^2 .

Вернемся теперь к равенству (5.50) и вычислим в нем интеграл β . Функция $\alpha(r)$ обладает сферической симметрией, что позволяет заменить элемент объема в декартовых координатах $d\mathbf{r}$ на бесконечно малый объем сферического слоя:

$$d\mathbf{r} \rightarrow 4\pi r^2 dr.$$

В результате имеем

$$\begin{aligned} \beta &= -4\pi \int_0^{\infty} \alpha(r) r^2 dr = \\ &= -4\pi \int_0^{\sigma} r^2 dr - \frac{4\pi}{\Theta} \int_{\sigma}^{\rho} u(r) r^2 dr = \frac{A}{\Theta} - B, \end{aligned} \quad (5.54)$$

где учтены равенства (5.49). Величины A и B соответственно равны¹:

$$A = -4\pi \int_{\sigma}^{\rho} u(r) r^2 dr = 4\pi \int_{\sigma}^{\rho} |u(r)| r^2 dr \quad (5.55)$$

и

$$B = \frac{4}{3} \pi \sigma^3. \quad (5.56)$$

¹ Как уже отмечалось, в вычислениях по формулам типа (5.54–5.55) верхний предел интегрирования ρ может быть заменен на бесконечность, поскольку $u(r)$ быстро уменьшается с ростом расстояния между молекулами.

Подставив выражение для β (5.54) в статистическую сумму (5.53), найдем свободную энергию реального газа:

$$F = -\Theta \ln Z_{\text{ид}} - \Theta \ln \left[1 + \frac{N^2}{2V} \left(\frac{A}{\Theta} - B \right) \right] \approx \\ \approx F_{\text{ид}} + \frac{N^2}{2V} (B\Theta - A) . \quad (5.57)$$

Далее получаем термическое уравнение состояния:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\Theta, N} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{N^2}{2V^2} (B\Theta - A) , \quad (5.58)$$

где учтено, что для идеального газа

$$P_{\text{ид}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{ид}}}{\partial V} \right)_{\Theta, N} = \frac{N\Theta}{V} .$$

Сравнивая (5.58) с уравнением Ван-дер-Ваальса (3.76):

$$P = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \approx \frac{\nu RT}{V} + \frac{\nu^2 RTb}{V^2} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$$

и принимая во внимание, что $\nu RT = N\Theta$; $N = \nu N_A$, получаем для постоянных Ван-дер-Ваальса a и b :

$$a = \frac{N_A^2 A}{2} ; \quad b = \frac{N_A B}{2} . \quad (5.59)$$

Таким образом, вычисление статистической суммы реального газа привело к известному уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. При этом, если подставить (5.55–5.56) в (5.59), константы a и b приобретают следующий смысл:

$$a = \frac{N_A^2}{2} 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} |u(r)| r^2 dr = \frac{N_A^2}{2} V_0 \overline{|u(r)|} = V_0 |\overline{E}_{\text{пот}}^{(0)}| ,$$

где

$$\overline{|u(r)|} = \frac{4\pi}{V_0} \int_{\sigma}^{\infty} |u(r)| r^2 dr$$

– среднее значение абсолютной величины энергии взаимодействия пары молекул в киломоле газа, V_0 – объем одного киломоля;

$$|\overline{E}_{\text{пот}}^{(0)}| = \frac{N_A^2}{2} \overline{|u(r)|}$$

– средняя (по абсолютной величине) энергия взаимодействия всех молекул в одном киломоле газа, поскольку, как было отмечено выше, $N^2/2 \approx N(N-1)/2$ – количество всевозможных парных комбинаций N молекул;

$$b = 4N_A \frac{\pi\sigma^3}{6}$$

– суммарный объем всех молекул в одном киломоле газа, умноженный на четыре. Это минимальный объем, который могут занимать молекулы, взаимодействующие между собой как упругие шары (см. рис. 3.9.1).

Калорическое уравнение состояния реального газа получим, выражая статистическую сумму (5.53) через a и b :

$$Z = Z_{\text{ид}} \left[1 + \frac{\nu^2}{V} \left(\frac{a}{\Theta} - bN_A \right) \right]$$

и находя внутреннюю энергию по формуле (3.2):

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \Theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta} \approx \overline{E}_{\text{ид}} + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \left[\frac{\nu^2}{V} \left(\frac{a}{\Theta} - bN_A \right) \right] = \\ &= \overline{E}_{\text{ид}} - \frac{\nu^2 a}{V}. \end{aligned} \quad (5.60)$$

При учете равенства $a = V_0 |\overline{E}_{\text{пот}}^{(0)}|$ (5.60) переходит в тождество

$$\overline{E} = \overline{E}_{\text{ид}} + \overline{E}_{\text{пот}},$$

так как $\overline{E}_{\text{ид}}$ – есть не что иное, как средняя кинетическая энергия газа, а потенциальная энергия ν киломолей

$$\overline{E}_{\text{пот}} = -\nu |\overline{E}_{\text{пот}}^{(0)}| = -\frac{\nu^2 a}{V},$$

5.5. Теория теплоемкости газов

5.5.1. Классическая теория теплоемкости

Классическая теория теплоемкости идеальных газов основана на теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы. В соответствии с данной теоремой внутренняя энергия газа может быть рассчитана по формуле (2.23):

$$\bar{E} = \frac{\Theta}{2} (s_{tr} + s_{rot} + 2s_{vib}) ,$$

а молярная теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{2} \left(s_{tr}^{(1)} + s_{rot}^{(1)} + 2s_{vib}^{(1)} \right) , \quad (5.61)$$

где $s_{tr}^{(1)}$, $s_{rot}^{(1)}$, $s_{vib}^{(1)}$ — количество поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы одной молекулы.

Так, для одноатомных газов $s_{tr}^{(1)} = 3$, $s_{rot}^{(1)} = s_{vib}^{(1)} = 0$ и $C_V = 3R/2$. Для двухатомных газов $s_{tr}^{(1)} = 3$, $s_{rot}^{(1)} = 2$, $s_{vib}^{(1)} = 1$ и теплоемкость $C_V = 7R/2$. Используя соотношение Майера $C_p = C_V + R$, для отношения теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме получим

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} .$$

Для одноатомных газов $\gamma = 5/3$, для двухатомных — $\gamma = 9/7$.

На опыте данные результаты подтверждаются только для одноатомных газов. Теплоемкость двухатомных газов увеличивается с ростом температуры и при комнатной температуре C_V близка к $5R/2$, соответственно $\gamma \approx 7/5$. При температурах $\sim 10^3 K$ теплоемкость C_V двухатомного газа увеличивается до $7R/2$.

Значение теплоемкости двухатомных газов при температурах, близких к комнатной, в соответствии с (5.61), может быть объяснено отсутствием вклада в энергию

теплового движения колебательных либо вращательных степеней свободы. В случае трехатомных газов вклады в теплоемкость колебательных и вращательных степеней свободы отличаются, и сравнение расчета по формуле (5.61) с экспериментом показывает, что "выключено" колебательное движение. В связи с этим в молекулярной физике вводится модель "жестких ротаторов", в которой многоатомные молекулы представляются в виде абсолютно жестких конструкций, не допускающих колебательного движения. В данной модели расчет теплоемкости двухатомных и трехатомных газов приближенно соответствует эксперименту при температурах, близких к комнатной, однако при более высоких температурах теплоемкость возрастает, и ее значение уже не может быть объяснено без учета колебаний атомов.

Подчеркнем, что представление о температурной зависимости вклада той или иной степени свободы в энергию теплового движения противоречит классической теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы и, следовательно, не имеет объяснения в рамках классической статистики. Это затруднение может быть устранено только в квантовой теории.

■ 5.5.2. Квантовый выход к оценке энергий внутреннего движения молекул многоатомного газа

Энергия внутреннего движения молекулы в k -м квантовом состоянии складывается из энергий вращательного, колебательного и электронного движений (см. (5.37)):

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el},$$

которые рассматриваются как квазинезависимые. Оценим характерные энергетические интервалы в спектрах квантовых состояний данных типов движения для молекул двухатомных газов и их соотношение.

Вращательное движение двухатомной молекулы в квантовой механике можно описать как движение ротатора (частицы заданной массы, которая может двигаться по поверхности сферы заданного радиуса).

В качестве массы ротатора берется приведенная масса двух атомов $m_o = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Спектр собственных значений энергии ротатора определяется выражением (см., например, [2, § 2, гл. III])

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \quad (5.62)$$

где $I = m_o a^2$ — момент инерции молекулы, a — расстояние между атомами, l — вращательное (орбитальное) квантовое число, принимающее ряд значений: $l = 0, 1, 2, \dots$. Каждому энергетическому уровню соответствует $g_l = 2l + 1$ микросостояний, отличающихся значениями магнитного квантового числа. Величина g_l называется статистическим весом или степенью вырождения l -го энергетического уровня. В качестве характерного энергетического интервала возьмем разность энергий основного и первого возбужденного состояний:

$$\Delta\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{m_o a^2}. \quad (5.63)$$

Квантовое описание колебательной степени свободы двухатомной молекулы осуществляется в модели линейного гармонического осциллятора с приведенной массой m_o и коэффициентом квазиупругой силы \varkappa . Квантовым состояниям линейного осциллятора соответствуют собственные значения энергии

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad (5.64)$$

где колебательное квантовое число n принимает значения $0, 1, 2, \dots$, $\omega = \sqrt{\varkappa/m_o}$ — собственная частота колебаний. Поскольку в данном случае n является единственным квантовым числом (одномерная система), энергетические уровни невырождены: $g_n = 1$. Энергетические интервалы между любой парой соседних уровней для линейного гармонического осциллятора равны

$$\Delta\varepsilon_{vib} = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{\varkappa}{m_o}}. \quad (5.65)$$

Эту величину мы используем для оценки характерного энергетического интервала в спектре колебательных состояний.

Энергетический интервал между основным и первым возбужденным состояниями в электронном спектре по порядку величины оценим, заменив в (5.63) приведенную массу атомов m_o на массу электрона m_e :

$$\Delta\varepsilon_{el} \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2}, \quad (5.66)$$

поскольку размер электронной орбиты порядка межатомного расстояния a .

Коэффициент квазиупругой силы в (5.65) можно оценить из следующих соображений [2, § 1, гл. V]. Энергия, необходимая для разрыва связи между атомами в молекуле, по порядку величины близка к $\varkappa a^2$, так как при передаче такой порции энергии атомы можно сместить (в гармоническом приближении) на расстояние $\sim a$ от их равновесного положения, то есть увеличить межатомное расстояние более чем вдвое. С другой стороны, эта энергия соответствует разрушению электронной связи и, следовательно, должна быть порядка $\Delta\varepsilon_{el}$:

$$\varkappa a^2 \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2},$$

откуда

$$\varkappa \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^4}.$$

Подставляя данный результат в (5.65), получаем новую оценку для $\Delta\varepsilon_{vib}$:

$$\Delta\varepsilon_{vib} \sim \frac{\hbar^2}{a^2 \sqrt{m_o m_e}}, \quad (5.67)$$

которая позволяет сравнить характерные интервалы энергии во вращательном, колебательном и электронном спектрах:

$$\Delta\varepsilon_{rot} : \Delta\varepsilon_{vib} : \Delta\varepsilon_{el} \sim 1 : \sqrt{\frac{m_o}{m_e}} : \frac{m_o}{m_e} \sim 1 : 10^2 : 10^4, \quad (5.68)$$

так как отношение массы атома к массе электрона можно оценить величиной порядка 10^4 .

Значительное отличие характерных энергетических интервалов в спектрах разных типов внутреннего движения молекулы оправдывает высказанное выше утверждение о их квазинезависимости.

Рассмотрим качественно возбуждение внутренних степеней свободы. При низких температурах, когда средняя энергия теплового движения недостаточна для перехода молекулы из основного в первое возбужденное состояние, соответствующий тип внутреннего движения "заморожен". При более высоких температурах становятся возможными неупругие столкновения молекул, сопровождающиеся квантовым переходом в первое возбужденное состояние, вследствие чего появляется вклад данной степени свободы во внутреннюю энергию и теплоемкость газа. По мере роста температуры этот вклад быстро увеличивается, так как молекулы, находящиеся в возбужденном состоянии, сталкиваясь с другими молекулами могут переходить в более высокие квантовые состояния. При дальнейшем увеличении температуры, когда ширина энергетического распределения для молекулы оказывается намного больше характерного межуровневого интервала, дискретность спектра становится несущественной, и рассматриваемый тип внутреннего движения можно описывать классически.

Таким образом, энергетическим порогом для возбуждения спектра определенного типа внутреннего движения молекул является интервал между основным и первым возбужденным состояниями. Наличие данного порога обусловлено дискретной структурой спектра.

Температура

$$\Theta_c = \Delta\varepsilon \quad \text{или} \quad T_c = \frac{\Delta\varepsilon}{k},$$

соответствующая интервалу энергии между основным и первым возбужденным состояниями, называется *характеристической*. По порядку величины вращательная, колебательная и электронная характеристические температуры двухатомных молекул составляют: $T_c^{(rot)} \sim 10 \text{ K}$, $T_c^{(vib)} \sim 10^3 \text{ K}$ и $T_c^{(el)} \sim 10^5 \text{ K}$.

Приведем теперь количественную оценку вероятности возбуждения внутренних степеней свободы при низких температурах. Распределение Гиббса для ансамбля, элементами которого являются отдельные молекулы газа, дает для вероятностей заполнения основного и первого возбужденного уровней следующие значения:

$$W_0 = \frac{1}{Z_1} g_0 e^{-\varepsilon_0/\Theta} ; \quad W_1 = \frac{1}{Z_1} g_1 e^{-\varepsilon_1/\Theta} , \quad (5.69)$$

где ε_0 и ε_1 — энергии основного и первого возбужденного состояний, g_0 и g_1 — их степени вырождения, статистическая сумма Z_1 равна

$$\begin{aligned} Z_1 &= g_0 e^{-\varepsilon_0/\Theta} + g_1 e^{-\varepsilon_1/\Theta} + \dots = \\ &= g_0 e^{-\varepsilon_0/\Theta} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta\varepsilon/\Theta} + \dots \right) . \end{aligned} \quad (5.70)$$

Подставляя (5.70) в (5.69) и принимая во внимание, что $\Delta\varepsilon/\Theta = T_c/T$, получаем

$$\begin{aligned} W_0 &= \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_c/T} + \dots \right)^{-1} ; \\ W_1 &= \frac{g_1}{g_0} e^{-T_c/T} \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-T_c/T} + \dots \right)^{-1} , \end{aligned} \quad (5.71)$$

откуда следует, что при $T \ll T_c$ $W_0 \approx 1$ и $W_1 \approx (g_1/g_0) \exp(-T_c/T)$, то есть, при низких температурах вероятность заполнения возбужденного состояния спадает экспоненциально, что согласуется с выводом из проведенных выше качественных рассуждений.

Таким образом, при температурах $T \ll T_c$ энергии теплового движения недостаточно для возбуждения в результате неупругих столкновений соответствующего типа внутреннего движения; при $T \gg T_c$ дискретность квантовых состояний становится несущественной, и вклад данного типа степеней свободы в теплоемкость можно описывать в рамках классической теории. Так, при комнатной температуре вращательное движение

допускает классическое описание, в то время как колебательное и электронное движение не дает вклада в теплоемкость двухатомных молекул. Для трехатомных молекул колебательные характеристические температуры ниже, чем для двухатомных. Более сложные многоатомные молекулы могут иметь колебательные характеристические температуры ниже комнатной.

Практически для всех двухатомных молекул вращательные характеристические температуры значительно ниже температур конденсации при атмосферном давлении, поэтому существенного уменьшения вращательной теплоемкости с понижением температуры в газообразном состоянии наблюдать не удастся. Исключение составляют молекулы, состоящие из изотопов водорода: для H_2 $T_c^{(rot)} = 85,4 K$, для HD $T_c^{(rot)} = 64,1 K$, для D_2 $T_c^{(rot)} = 42,7 K^1$.

Вклад в теплоемкость внутримолекулярного электронного движения допускает только квантовое описание, так как при температурах $T \gg T_c^{(el)}$ происходит разрушение межатомных связей и газ превращается в смесь молекул, отдельных атомов, ионов и электронов, к которой уже нельзя применять теорию теплоемкости многоатомного газа.

5.5.3. Квантовая теория теплоемкости

Внутреннюю энергию многоатомного идеального газа можно вычислить по формуле (3.2), подставив в нее статистическую сумму (5.39):

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \Theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta} = \\ &= \Theta^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial \Theta} + \frac{\partial \ln Z_{1rot}^N}{\partial \Theta} + \frac{\partial \ln Z_{1vib}^N}{\partial \Theta} + \frac{\partial \ln Z_{1el}^N}{\partial \Theta} \right) = \\ &= \bar{E}_{tr} + \bar{E}_{rot} + \bar{E}_{vib} + \bar{E}_{el}. \end{aligned} \quad (5.72)$$

¹ В качестве вращательной характеристической температуры принято рассматривать величину $T_c^{(rot)} = \hbar^2/2Ik$, вдвое меньшую величины $\Delta \epsilon_{rot}/k$ (см. (5.63)).

Теплоемкость при постоянном объеме $C_V = (\partial \bar{E} / \partial T)_V$ также, очевидно, представляет собой сумму вкладов поступательного, вращательного, колебательного и электронного движений:

$$C_V = C_V^{(tr)} + C_V^{(rot)} + C_V^{(vib)} + C_V^{(el)}. \quad (5.73)$$

Аддитивность вкладов разных типов степеней свободы во внутреннюю энергию и теплоемкость является следствием того, что мы не учитываем их взаимное влияние (приближение квазинеzáвисимости).

К поступательному движению молекул применим классический подход, так как при квантовом описании соответствующие характеристические температуры получаются настолько низкими, что ни одно вещество при таких температурах не может находиться в газообразном состоянии (см. параграф 6.3). Поэтому вклад поступательного движения в молярную теплоемкость равен

$$C_V^{(tr)} = \frac{3}{2}R.$$

Вклад какого-либо типа внутримолекулярного движения во внутреннюю энергию одного киломоля газа в соответствии с (5.72) можно представить в виде

$$\bar{E} = kT^2 N_A \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} = RT^2 \frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}. \quad (5.74)$$

Введем безразмерную переменную $x = T_c/T$. Оператор дифференцирования по температуре, выраженный через x , принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{x^2}{T_c} \frac{\partial}{\partial x}.$$

Переходя к новой переменной в (5.74), для внутренней энергии получаем

$$\bar{E} = -RT_c \frac{\partial \ln Z_1}{\partial x}, \quad (5.75)$$

а для вклада соответствующего типа степеней свободы в молярную теплоемкость —

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = R x^2 \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial x^2}. \quad (5.76)$$

Задача о квантовом расчете вкладов внутримолекулярных движений в теплоемкость газа сводится, таким образом, к вычислению соответствующих статистических сумм как функций переменной x . Далее мы проведем эти вычисления для колебательных и вращательных движений двухатомной молекулы.

5.5.4. Колебательная теплоемкость

Статистическая сумма двухатомной молекулы по колебательным состояниям в соответствии с (5.35) и (5.64) равна

$$Z_{1\text{ vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n + \frac{1}{2})/\Theta} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-x(n + \frac{1}{2})},$$

где $x = T_c^{(\text{vib})}/T$, $T_c^{(\text{vib})} = \hbar\omega/k$ – колебательная характеристическая температура. Полученный ряд (сумма бесконечной убывающей геометрической прогрессии) сходится к функции

$$Z_{1\text{ vib}} = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}}. \quad (5.77)$$

Подставив данную статистическую сумму в (5.75–5.76), получим среднюю энергию колебаний одного киломоля двухатомного газа

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{vib}} &= RT_c^{(\text{vib})} \frac{\left(e^{x/2} + e^{-x/2} \right)}{2 \left(e^{x/2} - e^{-x/2} \right)} = \\ &= RT_c^{(\text{vib})} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) \end{aligned} \quad (5.78)$$

и колебательную молярную теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v^{(\text{vib})} = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (5.79)$$

или, выражая полученные функции через температуру и собственную частоту колебаний,

$$\bar{E}_{vib} = N_A \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \right) \quad (5.80)$$

и

$$C_v^{(vib)} = R \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{\left(e^{\hbar \omega / kT} - 1 \right)^2}. \quad (5.81)$$

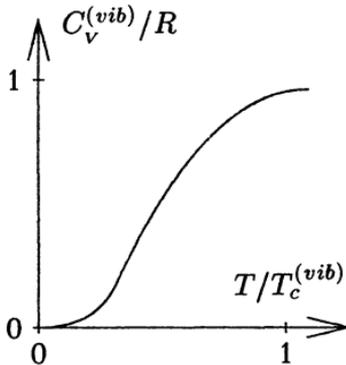


Рис. 5.5.1

При температурах, намного меньших $T_c^{(vib)}$ ($x \gg 1$, $\Theta \ll \hbar \omega$), в выражениях (5.78–5.81) единицей можно пренебречь по сравнению с экспонентой. С учетом этого получаем

$$\begin{aligned} \bar{E}_{vib} &\approx N_A \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \right) \approx \\ &\approx \frac{N_A \hbar \omega}{2} \end{aligned} \quad (5.82)$$

— вклад колебаний во внутреннюю энергию сводится к постоянной величине — так называемой энергии нулевых колебаний; для теплоемкости

$$C_v^{(vib)} \approx R \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 e^{-\hbar \omega / kT} \rightarrow 0, \quad (5.83)$$

то есть при уменьшении температуры колебательная теплоемкость стремится к нулю по экспоненциальному закону.

В случае $T \gg T_c^{(vib)}$ ($\Theta \gg \hbar \omega$, $x \ll 1$) экспоненту можно заменить суммой старших членов степенного ряда: $e^x \approx 1 + x$. При этом

$$\bar{E}_{vib} \approx N_A \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{kT}{\hbar \omega} \right) \approx N_A kT \quad (5.84)$$

$$\text{и} \quad C_v^{(vib)} \approx R x^2 \frac{1+x}{x^2} \approx R, \quad (5.85)$$

что совпадает с результатами классической теории.

На рис. 5.5.1 качественно представлена зависимость колебательной теплоемкости двухатомного газа от температуры.

5.5.5. Вращательная теплоемкость

Подставим собственные значения энергии вращательных состояний (5.62) с учетом вырождения в (5.35). В результате для вращательной статистической суммы двухатомной молекулы получаем

$$Z_{1rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I\Theta}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-xl(l+1)}, \quad (5.86)$$

где $x = T_c^{(rot)}/T$, $T_c^{(rot)} = \hbar^2/2Ik$ – вращательная характеристическая температура.

При низких температурах ($T \ll T_c^{(rot)}$, $x \gg 1$) слагаемые в (5.86) быстро убывают с увеличением l , и можно ограничиться двумя первыми членами ряда:

$$Z_{1rot} \approx 1 + 3e^{-2x},$$

причем второе слагаемое будет намного меньше первого, поэтому

$$\ln Z_{1rot} \approx 3e^{-2x}.$$

Подстановка данного выражения в (5.75–5.76) дает для вклада вращения молекул во внутреннюю энергию (в расчете на киломоль газа)

$$\bar{E}_{rot} \approx 6RT_c^{(rot)} e^{-2x} \approx 6RT_c^{(rot)} e^{-2T_c^{(rot)}/T} \rightarrow 0, \quad (5.87)$$

для вращательной теплоемкости –

$$C_v^{(rot)} \approx 12R x^2 e^{-2x} \approx 12R \left(\frac{T_c^{(rot)}}{T} \right)^2 e^{-2T_c^{(rot)}/T} \rightarrow 0, \quad (5.88)$$

то есть при снижении температуры вращательная энергия и вращательная теплоемкость быстро (по экспоненциальному закону) стремятся к нулю.

При высоких температурах ($T \gg T_c^{(rot)}$, $x \ll 1$), напротив, слагаемые в (5.86) медленно убывают с ростом l , поэтому суммирование можно заменить на интегрирование. Введем переменную $y = l(l+1)$, ее дифференциал $dy = 2l + 1$, пределы изменения $0 \leq l < \infty$ соответствуют $0 \leq y < \infty$, с учетом этого при $x \ll 1$ (5.86) заменяем на

$$Z_{1rot} = \int_0^{\infty} e^{-xy} dy = -\frac{1}{x} e^{-xy} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{x}. \quad (5.89)$$

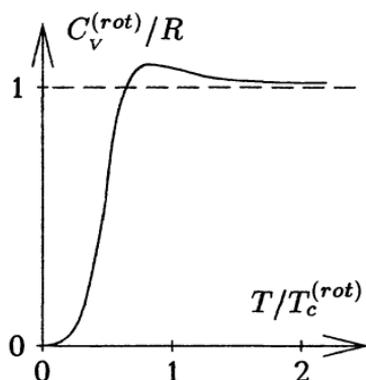


Рис. 5.5.2

Вновь используя выражения (5.75–5.76), получаем в высокотемпературном пределе

$$\bar{E}_{rot} \approx RT_c^{(rot)} \frac{1}{x} = RT \quad (5.90)$$

и

$$C_v^{(rot)} \approx R \quad (5.91)$$

— вклады вращения двухатомных молекул во внутреннюю энергию и теплоемкость, соответствующие

классической теории теплового движения.

При промежуточных температурах статистическая сумма (5.86), вращательная энергия и теплоемкость могут быть рассчитаны только численно.

На рис. 5.5.2 показан примерный вид зависимости $C_v^{(rot)}(T)$, получаемый в результате численных расчетов на основе выражений (5.75–5.76) и (5.86).

Следует, однако, иметь в виду, что построенная нами теория вращательной теплоемкости справедлива только для двухатомных молекул, состоящих из атомов различных элементов. Для молекул, состоящих из двух одинаковых атомов, необходимо дополнительно учесть

перестановочную симметрию их ядер. Если ядра атомов обладают целым спином (в единицах \hbar), то полная волновая функция молекулы должна быть симметричной относительно перестановки ядер, если спины ядер имеют полуцелые значения, то полная волновая функция антисимметрична, то есть, меняет знак при перестановке ядер. Данное требование накладывает ограничения на симметрию вращательной волновой функции относительно перестановок. Это приводит к тому, что в (5.86) группы слагаемых с четными и нечетными l должны входить с разными весовыми коэффициентами в зависимости от статистических весов состояний с разными типами симметрии спиновой волновой функции. Не останавливаясь подробно на данной теории (см. [1, § 48] [2, § 4, гл. V]), заметим лишь, что она предсказывает начало уменьшения теплоемкости $C_V^{(rot)}$ при более высоких температурах (примерно в 4 раза больших $T_c^{(rot)}$) и ее результаты согласуются с экспериментом для молекул H_2 и D_2 .

5.5.6. Электронная теплоемкость

Электронные состояния, как уже отмечалось, дают незначительный вклад в теплоемкость двухатомных газов, так как соответствующие им характеристические температуры чрезвычайно высоки. Однако существуют молекулы, для которых в основном электронном состоянии орбитальный момент или спин отличны от нуля. Это приводит к появлению тонкой структуры, но расщепление терма, как правило, настолько незначительно, что им можно пренебречь (переходы между различными уровнями тонкой структуры практически не меняют энергию молекулы) и рассматривать основное состояние как вырожденное, что приводит к домножению статистической суммы на постоянный коэффициент (степень вырождения) и не влияет на значение внутренней энергии и теплоемкости.

Особого внимания заслуживает основной терм молекулы NO с проекцией орбитального момента на ось молекулы $\Lambda = 1$ и полным спином $S = 1/2$. Этот терм представляет собой дублет с расщеплени-

ем $\Delta\varepsilon/k = 178 K^1$. Электронная статистическая сумма молекулы при этом будет равна

$$Z_{1\text{el}} = g_0 + g_1 e^{-\Delta\varepsilon/kT} = g_0 + g_1 e^{-x},$$

где $x = \Delta\varepsilon/kT$.

Отсюда, используя (5.75–5.76), найдем вклад переходов между электронными состояниями во внутреннюю энергию (в расчете на киломоль)

$$\bar{E}_{\text{el}} = \frac{N_A \Delta\varepsilon}{1 + \frac{g_0}{g_1} e^x}$$

и молярную теплоемкость

$$C_v^{(\text{el})} = \frac{Rx^2}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1} e^x\right) \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-x}\right)}. \quad (5.92)$$

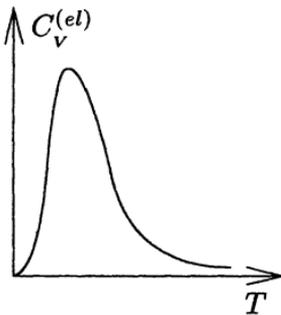


Рис. 5.5.3

Вклад во внутреннюю энергию монотонно увеличивается от нуля при $T \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$) до постоянной величины при $T \gg \Delta\varepsilon/k$ ($x \ll 1$); теплоемкость $C_v^{(\text{el})} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$) и $T \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$) и имеет максимум при $T \sim \Delta\varepsilon/k$. Электронная теплоемкость с такой температурной зависимостью называется теплоемкостью типа Шоттки. График функции $C_v^{(\text{el})}(T)$ качественно представлен на рис. 5.5.3. В максимуме $C_v^{(\text{el})}$

достигает величины $\sim R/2$.

¹ Для сравнения: вращательная и колебательная характеристические температуры NO соответственно равны $T_c^{(\text{rot})} = 2,4 K$, $T_c^{(\text{vib})} = 2690 K$.

■ 6.1. Симметрия волновых функций тождественных частиц

Поступательное движение атомов и молекул в газах, как уже отмечалось, можно описывать законами классической механики, поскольку характеристические температуры, соответствующие энергетическим масштабам квантования поступательного движения, недостижимо малы. Существуют, однако, объекты, для которых возможно применение модели идеального газа, но квантовое описание поступательного движения дает результаты, подтверждаемые на опыте и значительно отличающиеся от результатов классической теории. К таким объектам относятся, например, газ свободных электронов, совокупности других квазичастиц в кристаллических твердых телах, равновесное излучение и некоторые другие системы микрочастиц.

Отличие результатов квантовой и классической теорий для указанных систем связано не с дискретной структурой энергетического спектра, как в случае теории теплоемкости молекулярных газов, а с квантовой неразличимостью тождественных микрочастиц, приводящей к специфическому взаимовлиянию частиц, находящихся в одинаковом квантовом состоянии — так называемому обменному взаимодействию.

Рассмотрим систему N одинаковых частиц. Ее микросостояния описываются волновыми функциями, зависящими от координат всех частиц и времени:

$$\psi = \psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t),$$

где q_i — полный набор координат i -ой частицы, включая проекцию ее спина на выделенное направление. Одно и то же микросостояние можно описать волновыми функциями, отличающимися друг от друга постоянным множителем. Действительно, если ψ_1 является решением уравнения Шредингера

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

то и $\psi_2 = \lambda\psi_1$ также является решением данного уравнения.

Если в произвольном микросостоянии осуществить перестановку любой пары частиц, то, в силу их неразличимости, микросостояние от этого не изменится, то есть

$$\begin{aligned} \psi_2 &= \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_N, t) = \\ &= \lambda\psi_1 = \lambda\psi(q_1, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_N, t). \end{aligned}$$

При обратной перестановке волновая функция ψ_2 переходит в ψ_1 , а с другой стороны, перестановка, как и ранее, эквивалентна домножению исходной функции на λ :

$$\psi_1 = \lambda\psi_2 = \lambda^2\psi_1,$$

откуда

$$\lambda^2 = 1, \quad \lambda = \pm 1.$$

Таким образом, полная волновая функция системы может быть либо симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки любой пары тождественных частиц.

В релятивистской квантовой механике доказывается, что симметричной волновой функцией обладают частицы с целочисленным значением спина (бозоны), а антисимметричной — частицы с полуцелым спином (фермионы).

Следствием антисимметричности волновой функции фермионов является известный *принцип Паули*, утверждающий, что в любом квантовом состоянии может находиться одновременно не более одного фермиона. В самом деле, предположим, что два фермиона находятся в одном квантовом состоянии. Это означает,

что совокупности их координат совпадают: $q_1 = q_2 = q$. Перестановка частиц приводит к изменению знака волновой функции: $\psi(q, q, t) = -\psi(q, q, t)$, но последнее возможно только если $\psi(q, q, t) = 0$.

Для бозонов данного ограничения не существует, их количество в одном квантовом состоянии может быть произвольным.

6.2. Распределения Ферми и Бозе

Идеальные газы, состоящие из одинаковых микро-частиц, в случае фермионов называются *ферми-газами*, в случае бозонов – *бозе-газами*. Найдем равновесные распределения по квантовым состояниям одной частицы для ферми- и бозе-газов. Для этого выделим подсистему, представляющую собой совокупность всех частиц, находящихся в k -ом состоянии. В состоянии равновесия для данной подсистемы будет справедливо большое каноническое распределение (5.23)

$$w_{n_k} = \exp\left(\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{\Theta}\right), \quad (6.1)$$

где ε_k и n_k – энергия частицы и количество частиц в k -ом состоянии, Ω_k – Ω -потенциал подсистемы, w_{n_k} – вероятность того, что подсистема содержит n_k частиц (n_k – число заполнения).

В соответствии с условием нормировки

$$\sum_{n_k} w_{n_k} = 1$$

и

$$e^{\Omega_k/\Theta} = \left(\sum_{n_k} e^{n_k(\mu - \varepsilon_k)/\Theta}\right)^{-1}. \quad (6.2)$$

Суммирование осуществляется по всем возможным значениям n_k . Ω -потенциал, таким образом, равен

$$\Omega_k = -\Theta \ln \sum_{n_k} e^{n_k(\mu - \varepsilon_k)/\Theta}. \quad (6.3)$$

Для квантовых газов в качестве функций распределения по состояниям принято рассматривать зависимость среднего значения числа заполнения n_k от энергии частицы. Согласно (6.1–6.2) для средних чисел заполнения имеем

$$\begin{aligned}\bar{n}_k &= \sum_{n_k} n_k w_{n_k} = \frac{\sum n_k e^{n_k(\mu - \varepsilon_k)/\Theta}}{\sum e^{n_k(\mu - \varepsilon_k)/\Theta}} = \\ &= \Theta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n_k} e^{n_k(\mu - \varepsilon_k)/\Theta} = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}.\end{aligned}\quad (6.4)$$

В случае, если частицы газа являются фермионами, возможные значения чисел заполнения $n_k = 0, 1$ (принцип Паули). При этом, в соответствии с (6.3),

$$\Omega_k = -\Theta \ln \left(1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/\Theta} \right).\quad (6.5)$$

Подставляя данное выражение в (6.4), получаем *распределение Ферми–Дирака*:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/\Theta} + 1}.\quad (6.6)$$

Для бозонов числа заполнения могут принимать все целые неотрицательные значения, и сумма в (6.3) представляет собой сумму бесконечной геометрической прогрессии, которая будет убывающей при $\mu < \varepsilon_k$. В этом случае она равна

$$\sum_{n_k} e^{n_k(\mu - \varepsilon_k)/\Theta} = \frac{1}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_k)/\Theta}},\quad (6.7)$$

а Ω -потенциал совокупности бозонов в k -ом состоянии определяется выражением

$$\Omega_k = \Theta \ln \left(1 - e^{(\mu - \varepsilon_k)/\Theta} \right).\quad (6.8)$$

Для средних чисел заполнения (6.4) получаем

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/\Theta} - 1} \quad (6.9)$$

– *распределение Бозе–Эйнштейна*. Обратим внимание, что для бозе-газов необходимо выполнение условия: $\mu < \varepsilon_k$ для всех k .

При больших значениях энергии ($\varepsilon_k - \mu \gg \Theta$) распределения (6.6) и (6.9) стремятся к общему пределу

$$\bar{n}_k = e^{(\mu - \varepsilon_k)/\Theta},$$

совпадающему с квантовым распределением Больцмана (5.25). Предельный переход к распределению Больцмана может иметь место не только при высоких энергиях. Он осуществляется также для сильно разреженных газов, когда заведомо можно утверждать, что $\bar{n}_k \ll 1$ при любых k . При этом знаменатели дробей в (6.6) и (6.9) для всех энергий имеют значения, намного превышающие единицу, что позволяет пренебречь единицей по сравнению с экспонентой и тем самым получить распределение Больцмана.

Квантовые газы, подчиняющиеся статистикам Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна, называются *вырожденными*; в случае, если справедливо распределение Больцмана, газ называется *невыврожденным*.

6.3. Квантование поступательного движения

Рассмотрим частицу с массой m , свободно движущуюся в потенциальном ящике, представляющем собой куб с ребром L . Пусть потенциальная энергия частицы внутри ящика равна нулю, а граням куба соответствуют потенциальные барьеры бесконечной высоты. Если пренебречь релятивистскими эффектами, то оператор Гамильтона частицы в объеме куба равен

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Стационарные состояния частицы внутри куба соответствуют решениям уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) = \varepsilon \varphi \quad (6.10)$$

с нулевыми граничными условиями, так как вне потенциального ящика волновая функция, очевидно, обращается в нуль, а на границах должна быть непрерывной.

Решение (6.10) будем искать в виде

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z), \quad (6.11)$$

направив оси декартовой системы координат вдоль ребер куба. Подставляя данное выражение в уравнение Шредингера, получаем

$$\frac{1}{\varphi_1} \frac{d^2 \varphi_1}{dx^2} + \frac{1}{\varphi_2} \frac{d^2 \varphi_2}{dy^2} + \frac{1}{\varphi_3} \frac{d^2 \varphi_3}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon.$$

Каждое из слагаемых в левой части уравнения зависит от одной из независимых переменных, а вся сумма имеет постоянное значение. Это возможно только в случае, когда каждое из слагаемых постоянно:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varphi_1} \frac{d^2 \varphi_1}{dx^2} &= -k_x^2; & \frac{1}{\varphi_2} \frac{d^2 \varphi_2}{dy^2} &= -k_y^2; \\ \frac{1}{\varphi_3} \frac{d^2 \varphi_3}{dz^2} &= -k_z^2. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Введем волновой вектор \mathbf{k} , определяемый равенством

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 2m\varepsilon/\hbar^2. \quad (6.13)$$

Тогда величины k_x, k_y, k_z в (6.12) имеют смысл составляющих вектора \mathbf{k} в нашей системе координат.

Общие решения уравнений (6.12) имеют вид

$$\varphi_1(x) = A_1 \sin(k_x x) + B_1 \cos(k_x x). \quad (6.14)$$

Из граничных условий:

$$\varphi_1(0) = 0, \quad \varphi_1(L) = 0$$

получаем: из первого условия — $B_1 = 0$, из второго — $k_x = \pi j_1 / L$, где j_1 принимает целые положительные значения, так как при $j_1 = 0$ решение (6.14) тождественно обращается в нуль, а изменение знака j_1 эквивалентно сдвигу фазы в (6.14) на π (с учетом того, что $B_1 = 0$) или изменению знака A_1 .

В результате имеем

$$\varphi_1(x) = A_1 \sin \left(\frac{\pi j_1 x}{L} \right).$$

Аналогично находятся функции $\varphi_2(y)$ и $\varphi_3(z)$.

Таким образом, в соответствии с (6.11) и (6.13), окончательно получаем: для волновой функции частицы —

$$\varphi(x, y, z) = A \sin \left(\frac{\pi j_1 x}{L} \right) \sin \left(\frac{\pi j_2 y}{L} \right) \sin \left(\frac{\pi j_3 z}{L} \right), \quad (6.15)$$

для собственного значения энергии —

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (j_1^2 + j_2^2 + j_3^2). \quad (6.16)$$

Постоянная A определяется из условия нормировки.

По отношению к энергетическому уровню с заданными j_1 , j_2 и j_3 ближайшим является уровень, для которого любое из этих чисел изменено на единицу. При малых j_i это соответствует изменению суммы квадратов ($j_1^2 + j_2^2 + j_3^2$) на величину ~ 1 , то есть межуровневый интервал

$$\delta\varepsilon \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2},$$

что составляет для частицы с массой свободного электрона и размера области движения $L = 1$ см величину $\approx 6 \cdot 10^{-34}$ Дж или $\approx 4 \cdot 10^{-11}$ К. При больших j_i

$$\delta\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dj_i} \delta j_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{mL^2} j_i,$$

так как $\delta j_i = 1$. Эта величина растет пропорционально j_i , но при этом сама энергия увеличивается пропорционально j_i^2 , то есть относительный межуровневый энергетический интервал с ростом чисел j_i уменьшается.

Приведенные оценки позволяют сделать вывод о том, что энергетический спектр поступательного движения можно считать квазинепрерывным не только для атомов, масса которых минимум на четыре порядка больше электронной, но и для частиц с массой порядка массы электрона, так как интервалы между уровнями энергии настолько малы, что их дискретность может проявляться лишь при недостижимо низких температурах.

Распределения Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна (6.6) и (6.9) для квазинепрерывного спектра записывают в виде непрерывных функций энергии:

$$f_F = \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} + 1}, \quad (6.17)$$

и

$$f_B = \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} - 1}. \quad (6.18)$$

■ 6.4. Плотность квантовых состояний. Критерий вырождения

Координаты и составляющие импульса двигающейся поступательно частицы имеют неопределенности, связанные соотношением Гейзенберга

$$\delta p_x \delta x \geq h, \quad \delta p_y \delta y \geq h, \quad \delta p_z \delta z \geq h.$$

Одному микросостоянию частицы (без учета проекций спина) соответствует ячейка в пространстве импульсов, построенная на минимальных неопределенностях составляющих импульса:

$$\delta \mathbf{p} = \delta p_x \delta p_y \delta p_z = \frac{h^3}{V},$$

где V – объем области движения.

Найдем количество квантовых состояний частицы в интервале величин импульса $p \div p + dp$. Состояния из данного интервала заполняют в пространстве импульсов сферический слой радиуса p и толщины dp

(рис. 6.4.1). Объем слоя равен $4\pi p^2 dp$, следовательно, количество фазовых ячеек в нем

$$dN_{\text{яч}} = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}.$$

У частицы со спином s на каждую ячейку пространства импульсов приходится $2s + 1$ микросостояний с различными значениями проекции спина на выделенное направление. Таким образом, искомое количество микросостояний в интервале величин импульса частицы $p \div p + dp$ равно

$$dN_{\text{сост}} = \frac{4\pi V (2s + 1)}{h^3} p^2 dp. \quad (6.19)$$

Для того, чтобы найти количество состояний в энергетическом интервале $\varepsilon \div \varepsilon + d\varepsilon$, нужно задать зависимость энергии частицы от ее импульса. Дальнейшие вычисления проведем для нерелятивистского газа, частицы которого имеют кинетическую энергию $\varepsilon = p^2/2m$. Переходя в (6.19) от переменной p к переменной ε ($p^2 = 2m\varepsilon$; $dp = \sqrt{m/2\varepsilon} d\varepsilon$), получаем

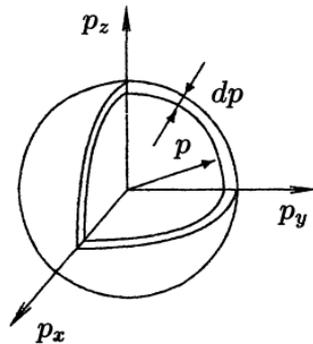


Рис. 6.4.1

$$\begin{aligned} dN_{\text{сост}} &= \frac{4\sqrt{2} \pi V (2s + 1) m^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \\ &= \frac{2s + 1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Плотность квантовых состояний в единице объема газа равна

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{сост}}}{d\varepsilon} = a\sqrt{\varepsilon}, \quad (6.21)$$

где

$$a = \frac{2s + 1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Вырождение квантовых газов связано с обменным взаимодействием частиц, находящихся в одном квантовом состоянии. Как уже отмечалось, эти эффекты становятся несущественными в сильно разреженных газах, когда $\bar{n}_k \ll 1$. Для невырожденных или слабо-вырожденных газов при заданной температуре большинство частиц находится в микросостояниях с кинетическими энергиями от нуля до величин порядка Θ . Средние числа заполнения малы, если количество состояний в указанной энергетической области оказывается намного больше количества частиц. Напротив, при выполнении условия

$$n \gtrsim \int_0^{\Theta} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2s+1}{6\pi^2} \left(\frac{2m\Theta}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (6.22)$$

где n – концентрация частиц, газ будет вырожденным.

Температура, соответствующая переходу неравенства (6.22) в равенство

$$T_{\text{в}} = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{6\pi^2 n}{2s+1} \right)^{2/3},$$

называется температурой вырождения. Обычно в данном выражении опускают коэффициенты порядка единицы и полагают

$$T_{\text{в}} = \frac{\hbar^2}{mk} n^{2/3}. \quad (6.23)$$

При $T \gg T_{\text{в}}$ газ будет невырожденным, при $T \lesssim T_{\text{в}}$ – вырожденным. Согласно (6.23), вырождению способствует высокая концентрация и малая масса частиц.

Молекулярные газы являются невырожденными при всех достижимых температурах, так как их температуры вырождения составляют доли градуса. Для *газа свободных электронов* в металлах ($n \sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$) температуры вырождения порядка 10^5 K , поэтому электронный газ вырожден вплоть до температуры плавления металла.

Смысл температуры вырождения можно дополнительно пояснить следующим образом. Скорости теплового движения микрочастиц порядка $\sqrt{kT/m}$, что соответствует де-Бройлевской длине волны

$$\lambda(T) = \frac{h}{mv} \sim \frac{h}{\sqrt{mkT}}.$$

При температуре, равной температуре вырождения (6.23), получаем

$$\lambda \sim n^{-1/3} \sim d,$$

где d – среднее расстояние между частицами. Таким образом, вырождение наступает при плотностях газа, для которых среднее расстояние между частицами сравнимо с длиной волны де-Бройля.

6.5. Вырожденный ферми-газ

Частицы газа, с одной стороны, стремятся заполнить состояния с минимальными энергиями, с другой стороны, в процессе теплового движения переходят в состояния с более высокими энергиями, в результате чего устанавливается равновесное распределение. Для ферми-газа в одном состоянии не может находиться более одной частицы. Поэтому при сильном вырождении состояния с малыми энергиями заполнены ($\bar{n}_k = 1$), а состояния с $\varepsilon \rightarrow \infty$ – не заполнены.

Действительно, при $T \rightarrow 0$, согласно (6.17),

$$f_F = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{при } \varepsilon < \mu \\ 0 & \text{при } \varepsilon > \mu \end{cases} \quad (6.24)$$

При отличных от нуля температурах тепловое движение переводит часть фермионов из состояний с энергиями $\varepsilon \lesssim \mu$ в состояния с энергиями $\varepsilon \gtrsim \mu$. В результате резкая граница функции распределения при $\varepsilon = \mu$ в интервале $\Delta\varepsilon \sim \Theta$ размывается, как показано на рис. 6.5.1. Производная функции Ферми (взятая с противоположным знаком) представляет собой δ -образную функцию

с острым максимумом при $\varepsilon = \mu$, стремящуюся к δ -функции при $T \rightarrow 0$ (см. рис. 6.5.1). Химический потенциал ферми-газа называют также *энергией Ферми*: $\varepsilon_F = \mu$.

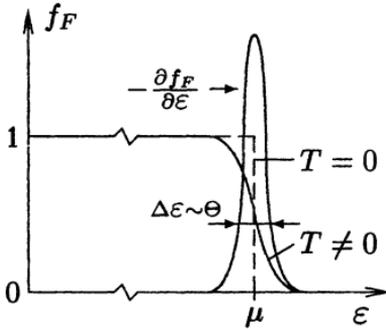


Рис. 6.5.1

Условием нормировки для функции распределения Ферми является равенство

$$\int_0^{\infty} f_F(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon = n. \quad (6.25)$$

В самом деле, под интегралом здесь стоит произведение среднего числа частиц в одном состоянии при энергии ε ($f_F(\varepsilon)$) на количество состояний в интервале энергий $\varepsilon \div \varepsilon + d\varepsilon$ ($g(\varepsilon)d\varepsilon$ — для единицы объема). Это произведение равно количеству частиц в единице объема с энергиями из интервала $\varepsilon \div \varepsilon + d\varepsilon$, а интеграл от него по всем возможным значениям энергии есть не что иное, как концентрация частиц. График функции $f_F(\varepsilon)g(\varepsilon)$ изображен на рис. 6.5.2 (сплошная кривая). Площадь под участком кривой на нем (площадь заштрихованной области) численно равна концентрации частиц с энергиями из соответствующего интервала.

Равенство (6.25) позволяет найти химический потенциал ферми-газа как функцию температуры. В частности, при $T \rightarrow 0$, учитывая (6.21) и (6.24), имеем

$$n = \int_0^{\mu_0} a\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon = \frac{2}{3}a\mu_0^{3/2},$$

откуда

$$\mu_0 = \left(\frac{3n}{2a}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{2s+1}\right)^{2/3}. \quad (6.26)$$

Среднее значение произвольной функции $Q(\varepsilon)$ вычисляется по формуле

$$\bar{Q} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} Q(\varepsilon) f_F(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.27)$$

В частности, средняя энергия фермиона равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \varepsilon f_F(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon,$$

а средняя энергия ферми-газа в объеме V –

$$\bar{E} = V \int_0^{\infty} \varepsilon f_F(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.28)$$

При $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= aV \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} aV \mu_0^{5/2} = \\ &= \frac{3}{5} nV \mu_0 = \frac{3}{5} N \mu_0, \end{aligned}$$

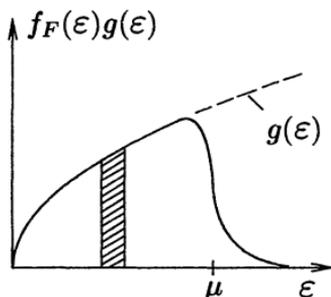


Рис. 6.5.2

где учтено (6.26). Это – минимальная энергия ферми-газа.

Для вычисления интегралов типа (6.25, 6.27–6.28) в случае сильновырожденного газа при отличных от нуля температурах существует приближенная формула:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{dG}{d\varepsilon} f_F(\varepsilon) d\varepsilon &\approx G(\mu) - G(0) + \frac{\pi^2 \Theta^2}{6} \left(\frac{d^2 G}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} + \\ &+ \frac{7\pi^4 \Theta^4}{360} \left(\frac{d^4 G}{d\varepsilon^4} \right)_{\varepsilon=\mu}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Вывод данной формулы основан на том, что производная $\partial f_F / \partial \varepsilon$ отлична от нуля лишь в узкой области

$\varepsilon \approx \mu$ (см. Приложение 2). Последнее слагаемое, дающее зависимость от четвертой степени температуры, в расчетах обычно не используется.

Найдем химический потенциал ферми-газа при $T > 0$. При вычислении интеграла (6.25) по формуле (6.29) с учетом (6.21) имеем

$$\frac{dG}{d\varepsilon} = \varepsilon^{1/2}, \quad G = \frac{2}{3}\varepsilon^{3/2} + const, \quad \frac{d^2G}{d\varepsilon^2} = \frac{1}{2}\varepsilon^{-1/2}.$$

Отсюда получаем для концентрации частиц

$$\begin{aligned} n &= a \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} f_F(\varepsilon) d\varepsilon = a \left(\frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2\Theta^2}{12}\mu^{-1/2} \right) = \\ &= \frac{2}{3}a\mu^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2\Theta^2}{8\mu^2} \right). \end{aligned} \quad (6.30)$$

При $\Theta \rightarrow 0$ приходим к уже известному результату (6.26):

$$n = \frac{2}{3}a\mu_0^{3/2}, \quad \text{и} \quad \mu_0 = \left(\frac{3n}{2a} \right)^{2/3}.$$

Очевидно, что для сильновырожденного газа второе слагаемое в скобках (6.30) будет малой поправкой к первому. Поэтому $\mu(\Theta)$ будем искать в виде

$$\mu = \mu_0(1 + \alpha\Theta^2),$$

где $\alpha\Theta^2 \ll 1$. С учетом этого в (6.30) можно положить

$$\mu^{3/2} \approx \mu_0^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\Theta^2 \right); \quad \mu^{-2} \approx \mu_0^{-2} (1 - 2\alpha\Theta^2).$$

Тогда концентрация равна

$$\begin{aligned} n &\approx \frac{2}{3}a\mu_0^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\Theta^2 \right) \left(1 + \frac{\pi^2\Theta^2}{8\mu_0^2} \right) = \\ &= n \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\Theta^2 + \frac{\pi^2\Theta^2}{8\mu_0^2} \right), \end{aligned}$$

где отброшены члены выше второго порядка по Θ . Отсюда

$$\alpha = -\frac{\pi^2}{12\mu_0^2}, \quad \text{и} \quad \mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2\Theta^2}{12\mu_0^2}\right). \quad (6.31)$$

Таким образом, мы видим, что химический потенциал вырожденного ферми-газа при $\Theta \ll \mu_0$ слабо зависит от температуры, причем уменьшается с ее увеличением.

В случае слабовырожденных газов

$$e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} \gg 1, \quad \text{или} \quad e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \ll 1.$$

Для выполнения данного условия при всех энергиях (в том числе при $\varepsilon \rightarrow 0$), необходимо, чтобы химический потенциал был отрицательным.

6.6. Вырожденный бозе-газ. Конденсация

При выводе распределения Бозе–Эйнштейна было установлено необходимое условие равновесия: $\mu < \varepsilon_k$ для всех k . Поскольку при рассмотрении поступательного движения мы имеем дело с кинетической энергией, которая всегда положительна, для химического потенциала бозе-газов должно быть $\mu \leq 0$. Действительно, при $\mu > 0$ количество частиц в интервале энергий $\varepsilon + d\varepsilon$

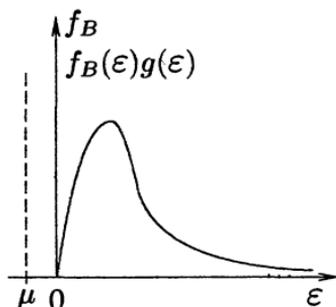


Рис. 6.6.1

$$dn = f_B(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{a\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} - 1}$$

для $\varepsilon < \mu$ было бы отрицательной величиной.

Функция распределения Бозе–Эйнштейна и ее произведение на функцию плотности состояний нерелятивистского газа представлены на рис. 6.6.1 (f_B — пунктирная кривая при $\varepsilon > 0$, $f_B(\varepsilon)g(\varepsilon)$ — сплошная кривая).

Условие нормировки аналогично (6.25):

$$n = \int_0^{\infty} f_B(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (6.32)$$

Формула для вычисления среднего значения произвольной функции энергии частицы $Q(\varepsilon)$ также аналогична соответствующей формуле для ферми-газов:

$$\bar{Q}(\varepsilon) = \int_0^{\infty} Q(\varepsilon)f_B(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (6.33)$$

Качественный характер зависимости химического потенциала от температуры можно установить из следующих соображений. При $\mu = \text{const}$ значение функции

$$f_B(\varepsilon)g(\varepsilon) = \frac{a\sqrt{\varepsilon}}{e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} - 1}$$

уменьшалось бы с понижением температуры при всех ε , то есть сплошная кривая на рис. 6.6.1 при $T = T_1$ полностью помещалась бы под аналогичной кривой при $T = T_2 > T_1$ (см. рис. 6.6.2, а). Но это означало бы уменьшение площади под кривой, имеющей, согласно (6.32), смысл концентрации частиц, которая для систем с постоянным числом частиц не может зависеть от температуры.

Для того, чтобы интеграл (6.32) оставался постоянным (не зависящим от температуры), химический потенциал в распределении Бозе–Эйнштейна должен монотонно возрастать при уменьшении T . Тогда кривые $f_B(\varepsilon)g(\varepsilon)$ при температурах T_1 и $T_2 > T_1$ будут выглядеть примерно так, как показано на рис. 6.6.2, б, причем количественно зависимость $\mu(T)$ задается из условия постоянства площади под этими кривыми.

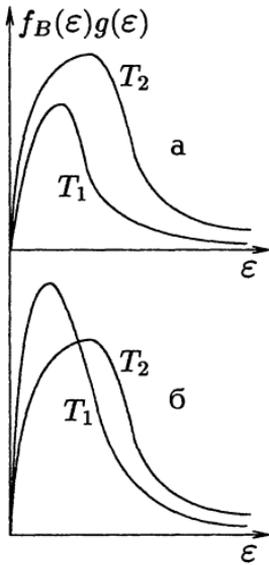


Рис. 6.6.2

При снижении температуры возрастание химического потенциала происходит до значения $\mu = 0$, которое достигается при конечной температуре $T = T_0$ (см. рис. 6.6.3), определяемой из условия

$$n = \int_0^{\infty} \frac{a\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_0} - 1}. \quad (6.34)$$

При $T < T_0$ дальнейшее снижение температуры приводит к уменьшению площади под кривой $f_B(\varepsilon)g(\varepsilon)$ (см. рис. 6.6.2, а), то есть к уменьшению концентрации частиц с $\varepsilon > 0$. Объяснение этого обстоя-

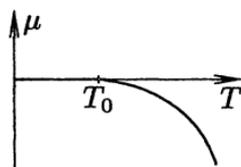


Рис. 6.6.3

тельства возможно только при учете дискретности спектра квантовых состояний (А. Эйнштейн, 1925 г.). Концентрация бозонов с энергиями $\varepsilon > 0$ при $T < T_0$ задается формулой (6.34) с соответствующим значением температуры. В приближении квазинепрерывного спектра количество частиц с энергией, равной нулю, $dn = 0$ (так как $d\varepsilon = 0$). При учете дискретности можно считать, что уменьшение концентрации бозонов с ненулевыми энергиями покрывается за счет скопления (конденсации) частиц в основном состоянии с $\varepsilon = 0$. Это явление называется *бозе-конденсацией*.

Для концентрации частиц с $\varepsilon = 0$ при $T < T_0$ имеем

$$n_{\varepsilon=0} = n - n_{\varepsilon>0} = a \left(\int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_0} - 1} - \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \right).$$

Проводя в первом интеграле замену переменной $x = \varepsilon/kT_0$, а во втором — $x = \varepsilon/kT$, получаем

$$\begin{aligned} n_{\varepsilon=0} &= aI \left[(kT_0)^{3/2} - (kT)^{3/2} \right] = \\ &= aI(kT_0)^{3/2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (6.35)$$

где

$$I = \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1} \quad (6.36)$$

– вполне определенная конечная безразмерная величина. Способ вычисления интегралов типа (6.36) описан в Приложении 3. В частности, интеграл (6.36) равен приблизительно $1,306\sqrt{\pi}$.

Полная концентрация частиц, согласно (6.34, 6.36), равна

$$n = aI(kT_0)^{3/2} = 1,306\sqrt{\pi} a (kT_0)^{3/2}, \quad (6.37)$$

а для концентрации бозе-конденсата, таким образом, имеем

$$n_{\varepsilon=0} = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]. \quad (6.38)$$

Можно видеть, что при $T = T_0$ концентрация конденсата обращается в нуль, при снижении температуры монотонно возрастает, стремясь к полной концентрации n при $T \rightarrow 0$.

Температура бозе-конденсации T_0 определяется из (6.37):

$$T_0 = \frac{\pi \hbar^2}{2mk} \left(\frac{3,063 n}{2s + 1} \right)^{2/3}. \quad (6.39)$$

По порядку величины она близка к температуре вырождения (6.23), точнее – составляет чуть меньше ее половины.

■ 6.7. Слабовырожденные газы

Если в функциях распределения (6.17–6.18) экспонента намного больше единицы при всех возможных значениях энергии, квантовый газ будет слабовырожденным. В этом случае распределения Ферми и Бозе можно приближенно представить в виде

$$f = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} \pm 1} = \frac{e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta}}{1 \pm e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta}} \approx \approx e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \left(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \right), \quad (6.40)$$

где в обозначениях операций \pm и \mp верхний знак относится к случаю ферми-газов, нижний — к случаю бозе-газов. Второе слагаемое в скобках в последнем выражении представляет собой малую поправку, соответствующую слабому вырождению.

Рассмотрим вначале приближение, в котором данной поправкой вообще можно пренебречь. В этом случае газ подчиняется статистике Больцмана (5.25). Для концентрации его частиц имеем

$$n = a \int_0^{\infty} e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (6.41)$$

После замены переменной $x^2 = \varepsilon/\Theta$ и интегрирования по частям данный интеграл сводится к интегралу Пуассона (см. Приложение 1). В результате получаем

$$n = \frac{1}{2} a \sqrt{\pi} \Theta^{3/2} e^{\mu/\Theta}. \quad (6.42)$$

Откуда для химического потенциала невырожденного газа находим

$$e^{\mu_n/\Theta} = \frac{2n}{a\sqrt{\pi}\Theta^{3/2}} \quad \text{и} \quad \mu_n = \Theta \ln \left(\frac{2n}{a\sqrt{\pi}\Theta^{3/2}} \right). \quad (6.43)$$

В случае слабовырожденного газа в выражении для концентрации используется распределение (6.40):

$$\begin{aligned} n &= a \int_0^{\infty} e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \left(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \\ &= a \int_0^{\infty} e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \mp a \int_0^{\infty} e^{2(\mu - \varepsilon)/\Theta} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (6.44)$$

Первый интеграл здесь совпадает с (6.41), а второй отличается от него заменой Θ на $\Theta/2$, поэтому

$$n = \frac{1}{2} a \sqrt{\pi} \Theta^{3/2} e^{\mu/\Theta} \left(1 \mp \frac{e^{\mu/\Theta}}{2^{3/2}} \right). \quad (6.45)$$

Заменяя в поправке, стоящей в скобках, μ на μ_n и используя приближенное равенство $\ln(1 \pm x) \approx \pm x$ при $|x| \ll 1$, находим химический потенциал слабыврожденного газа:

$$\mu \approx \mu_n \pm \frac{1}{2^{3/2}} \Theta e^{\mu_n/\Theta} = \mu_n \pm \frac{n}{a \sqrt{2\pi\Theta}}. \quad (6.46)$$

Таким образом, мы видим, что химический потенциал слабыврожденных газов в случае ферми-газа немного больше, а в случае бозе-газа – немного меньше, чем для невырожденного газа, причем, как и следовало ожидать, разница увеличивается при понижении температуры и при увеличении концентрации.

Вычислим теперь энергию слабыврожденного газа. Выражение (6.28) и аналогичное выражение для бозе-газов с функцией распределения (6.40) принимают вид

$$\begin{aligned} \bar{E} &= aV \int_0^{\infty} e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \left(1 \mp e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \right) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \\ &= aV \int_0^{\infty} e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \mp aV \int_0^{\infty} e^{2(\mu - \varepsilon)/\Theta} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon. \end{aligned}$$

Интегрируя по аналогии с (6.41), получаем

$$\bar{E} = \frac{3aV\sqrt{\pi}}{4} \Theta^{5/2} e^{\mu/\Theta} \left(1 \mp \frac{e^{\mu/\Theta}}{2^{5/2}} \right). \quad (6.47)$$

Для невырожденного одноатомного идеального газа

$$\bar{E} = \frac{3aV\sqrt{\pi}}{4} \Theta^{5/2} e^{\mu_n/\Theta} = \frac{3}{2} N \Theta,$$

что вновь приводит к (6.43). Из (6.45) или (6.46) легко получить

$$e^{\mu/\Theta} = e^{\mu_n/\Theta} \left(1 \pm \frac{e^{\mu_n/\Theta}}{2^{3/2}} \right).$$

Подставляя данное выражение в (6.47) и ограничиваясь членами первого порядка по малому параметру $\exp(\mu_n/\Theta)$, для средней энергии слабовырожденного газа находим

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{3aV\sqrt{\pi}}{4} \Theta^{5/2} e^{\mu_n/\Theta} \left(1 \pm \frac{e^{\mu_n/\Theta}}{2^{5/2}} \right) = \\ &= \frac{3}{2} N \Theta \left(1 \pm \frac{n}{a\sqrt{\pi}(2\Theta)^{3/2}} \right). \end{aligned} \quad (6.48)$$

По сравнению с невырожденным газом средняя энергия слабовырожденного ферми-газа немного больше, а бозе-газа – немного меньше.

Используя в формулах (6.46) и (6.48) выражение для множителя a в функции плотности состояний (6.21), получаем

$$\mu = \mu_n \pm \frac{n\Theta}{2s+1} \left(\frac{\pi\hbar^2}{m\Theta} \right)^{3/2} \quad (6.49)$$

и

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N \Theta \left[1 \pm \frac{n}{2(2s+1)} \left(\frac{\pi\hbar^2}{m\Theta} \right)^{3/2} \right]. \quad (6.50)$$

6.8. Термодинамика вырожденных газов

Термодинамические функции состояния вырожденных идеальных газов, вычисляемые путем усреднения по распределениям Ферми и Бозе, будут зависеть от температуры, объема и химического потенциала, так

как параметры Θ и μ входят в функции распределения, а зависимость от V появится, если выражение $g(\varepsilon)$ (6.21), определенное для единицы объема, домножить на V .

Параметры (T, V, μ) являются характеристическими для Ω -потенциала, что делает его наиболее удобным термодинамическим потенциалом для статистического построения термодинамики вырожденных газов.

Для нахождения Ω -потенциала вырожденного газа нужно воспользоваться его аддитивностью, а именно просуммировать значения потенциала Ω_k (6.3), определенного для совокупности частиц, находящихся в k -ом состоянии, по всем квантовым состояниям:

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = -\Theta \sum_k \ln \sum_{n_k} e^{n_k(\mu - \varepsilon_k)/\Theta}.$$

Используя выражения для Ω_k (в случае ферми-газов – (6.5), в случае бозе-газов – (6.8)), получаем

$$\Omega = \mp \Theta \sum_k \ln \left(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_k)/\Theta} \right), \quad (6.51)$$

где верхние знаки соответствуют ферми-газам, а нижние – бозе-газам.

Суммирование по состояниям квазинепрерывного спектра можно заменить интегрированием:

$$\sum_k Q(\varepsilon_k) \rightarrow V \int_0^\infty Q(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon,$$

так как $Vg(\varepsilon)d\varepsilon$ есть количество квантовых состояний газа, занимающего объем V , в интервале энергий $\varepsilon \div \varepsilon + d\varepsilon$. С учетом этого для нерелятивистских газов вместо (6.51) можно написать

$$\Omega = \mp aV\Theta \int_0^\infty \ln \left(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (6.52)$$

Проведем в (6.52) интегрирование по частям:

$$\begin{aligned}\Omega &= \mp \frac{2}{3} aV\Theta \varepsilon^{3/2} \ln \left(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta} \right) \Big|_0^\infty \pm \\ &\pm \frac{2}{3} aV\Theta \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} \frac{(\mp \frac{1}{\Theta}) e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta}}{1 \pm e^{(\mu - \varepsilon)/\Theta}} d\varepsilon = \\ &= -\frac{2}{3} aV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} \pm 1},\end{aligned}$$

так как неинтегральный член обращается в нуль на обоих пределах. Последний интеграл можно выразить через среднюю энергию вырожденного газа, которая равна (см., например, (6.28))

$$\bar{E} = aV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/\Theta} \pm 1}.$$

Таким образом, для Ω -потенциала получаем

$$\Omega = \Omega(\Theta, V, \mu) = -\frac{2}{3} \bar{E}. \quad (6.53)$$

Используя равенство $\Omega = -PV$ (3.180), находим также

$$PV = \frac{2}{3} \bar{E}.$$

Последние два соотношения имеют место как для вырожденных (нерелятивистских), так и для классических одноатомных газов (см., например, (3.39, 5.31, 5.33)).

Вычисляя среднюю энергию газа как функцию T , V , μ , мы можем найти Ω -потенциал и давление газа. Кроме того, при помощи уравнений (3.181):

$$S(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}; \quad N(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

можно вычислить энтропию и число частиц как функции T , V , μ . Исключая химический потенциал из полученных равенств, найдем соотношения, связывающие

T, V, S, P, \bar{E}, N , и далее – все остальные термодинамические функции.

Для нахождения μ можно воспользоваться также в случае ферми-газов – выражением (6.25) или готовой формулой (6.31), в случае бозе-газов – при $T > T_0$ – выражением (6.32) (при $T \leq T_0 \mu = 0$). В результате химический потенциал будет функцией температуры и концентрации частиц (числа частиц и объема), что позволяет исключить его из выражений для термодинамических функций, представив их как функции температуры и объема (при $N = const$).

■ 6.9. Статистика равновесного излучения

Задача о статистическом описании равновесного излучения была решена Планком в 1900 г. В основу теории Планка была положена его знаменитая гипотеза о квантовании порций излучаемой и поглощаемой энергии электромагнитного поля. Эйнштейн (1905 г.), развивая гипотезу Планка, предположил, что само поле излучения можно представить в виде совокупности микрочастиц (фотонов), имеющих энергию

$$\varepsilon = h\nu \quad (6.54)$$

и импульс

$$\mathbf{p} = \frac{h\nu}{c} \mathbf{n}_0, \quad (6.55)$$

где h – постоянная Планка, ν – линейная частота колебаний в электромагнитной волне, c – скорость света в вакууме, \mathbf{n}_0 – единичный вектор в направлении движения фотона.

В релятивистской механике энергия и импульс частицы с массой покоя m_0 соответственно равны

$$\varepsilon = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}; \quad \mathbf{p} = \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}, \quad (6.56)$$

где \mathbf{v} – скорость частицы. Для фотона $v = c$, поэтому масса покоя должна быть равна нулю (иначе энергия и импульс не могли бы иметь конечных значений). Из

(6.56) находится соотношение между импульсом и энергией фотона: $p = \varepsilon v/c^2 = \varepsilon/c = h\nu/c$, что соответствует (6.54–6.55). Частицы с такой зависимостью импульса от энергии называют ультрарелятивистскими.

Проекция собственного момента фотона на направление его движения может принимать значения ± 1 (в единицах \hbar). Само по себе понятие спина в данном случае имеет условный характер, поскольку для фотона невозможно отдельно определить собственный и орбитальный моменты как составляющие полного момента [6, § 78]. Условность понятия спина фотона проявляется, в частности, в том, что для нерелятивистской квантовой частицы при $s = 1$ проекция спина на выделенное направление принимает три значения: 0, ± 1 , а в случае фотона нулевая проекция спина на направление движения невозможна, так как противоречит уравнениям электродинамики (поперечности электромагнитной волны). Однако по значениям проекции, во всяком случае, можно считать спин фотона целочисленным и применять к фотонному газу статистику Бозе–Эйнштейна.

Из линейности уравнений электродинамики вытекает принцип суперпозиции для электромагнитного поля, в соответствии с которым электромагнитные волны, распространяющиеся в одной и той же области пространства, не взаимодействуют друг с другом, то есть после прохождения области "перекрывтия" с другими волнами каждая волна ведет себя таким образом, как если бы она распространялась в пустом пространстве (при отсутствии других волн). Нелинейные эффекты появляются только при очень больших значениях напряженности поля (концентрации фотонов) и только при распространении электромагнитных волн в среде, например, для мощного лазерного пучка в воздухе. Иными словами, взаимодействие между фотонами может осуществляться только через посредство среды и лишь при очень большой их концентрации, поэтому фотонный газ можно считать идеальным.

Рассмотрим газ фотонов, заключенный в полости объемом V , стенки которой поддерживаются при постоянной температуре T . Фотоны постоянно излучают-

ся и поглощаются стенками полости, но в состоянии равновесия их среднее количество остается постоянным. Такое излучение называется излучением *абсолютно черного тела* или *равновесным излучением*, а также иногда *черным излучением* (см. параграф 3.9).

Условием равновесия системы с фиксированными температурой и объемом является минимум свободной энергии (см. параграф 3.16). В нашем случае должен иметь место минимум F как функции числа фотонов N при постоянных T и V , так как, очевидно, N не может задаваться произвольно, а определяется из условия равновесия при заданных T и V . Таким образом, имеем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0. \quad (6.57)$$

Но данная производная, согласно (3.168, 3.171), равна химическому потенциалу. Поэтому для равновесного газа фотонов $\mu = 0$.

Распределение Бозе–Эйнштейна (6.18) в случае фотонного газа, следовательно, принимает вид

$$f_B = \frac{1}{e^{\varepsilon/\Theta} - 1} = \frac{1}{e^{h\nu/\Theta} - 1}. \quad (6.58)$$

Для нахождения функции плотности состояний ультрарелятивистского газа фотонов воспользуемся формулой (6.19), которая еще не предполагает какой-либо конкретной зависимости импульса от энергии. В ней нужно лишь заменить множитель $(2s + 1)$ на множитель 2, так как проекция спина фотона может принимать два значения, соответствующие возможным состояниям поляризации плоской волны с заданным волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. С учетом этого для фотонов

$$dN_{\text{сост}} = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp.$$

Принимая во внимание связь импульса с частотой (6.55), находим плотность состояний фотонного газа для единицы объема:

$$g(\nu) = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{сост}}}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}. \quad (6.59)$$

Количество фотонов в интервале частот $\nu \div \nu + d\nu$ определяется произведением функции распределения (6.58) (среднего числа заполнения при данной частоте) на плотность состояний $g(\nu)$, величину интервала $d\nu$ и объем системы V :

$$dN(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/\Theta} - 1},$$

а энергия излучения в этом частотном интервале равна

$$dE(\nu) = h\nu dN(\nu) = \frac{8\pi V h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/\Theta} - 1}. \quad (6.60)$$

Для спектральной плотности энергии равновесного излучения в единице объема из (6.60) получаем

$$u(\nu) = \frac{1}{V} \frac{dE}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/\Theta} - 1}. \quad (6.61)$$

Выражение (6.61) или (6.60) называют *формулой Планка*. Планковская кривая $u(\nu)$ схематически изображена на рис. 6.9.1 (кривая 1).

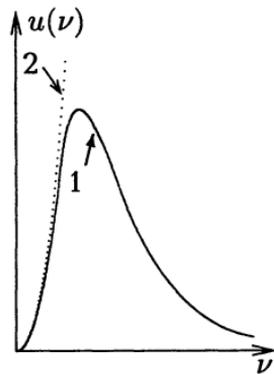


Рис. 6.9.1

Найдем положение максимума данной кривой, приравнявая к нулю первую производную $u(\nu)$:

$$\frac{3\nu^2}{e^{h\nu/\Theta} - 1} - \frac{h\nu^3 e^{h\nu/\Theta}}{\Theta \left(e^{h\nu/\Theta} - 1 \right)^2} = 0.$$

Исключая два решения, соответствующие обращению в нуль производной $u(\nu)$ при $\nu = 0$ и $\nu \rightarrow \infty$ (см. рис. 6.9.1), получаем условие для максимума:

$$\frac{h\nu}{\Theta} \frac{e^{h\nu/\Theta}}{e^{h\nu/\Theta} - 1} = 3,$$

или

$$e^x (3 - x) = 3 ,$$

где $x = h\nu/\Theta$. Данное уравнение является трансцендентным и решается графически или численно. Его единственный корень при $x > 0$ равен $x \approx 2,822$. Таким образом, максимум планковской кривой достигается при

$$\nu_{max} = \frac{2,822 kT}{h} = const \cdot T , \quad (6.62)$$

то есть при повышении температуры смещается в высокочастотную (коротковолновую) область прямо пропорционально T .

Уравнение (6.62) называется *законом смещения Вина*. Оно может быть использовано для экспериментального определения постоянной Планка h .

Для малых частот (в инфракрасной области) можно приближенно положить $\exp(h\nu/\Theta) - 1 \approx h\nu/\Theta$. При этом (6.61) преобразуется в известную *формулу Рэлея–Джинса*:

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \Theta \nu^2 . \quad (6.63)$$

Легко убедиться, что в данном случае $u(\nu)$ равно произведению числа фотонов в интервале частот $\nu \div \nu + d\nu$ (6.59) (в единице объема) на Θ . Этот результат соответствует классическому описанию равновесного излучения как набора линейных гармонических осцилляторов (нормальных колебаний), каждому из которых по теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы соответствует средняя энергия Θ . Формула Рэлея–Джинса подтверждается экспериментально при малых частотах (см. рис. 6.9.1, кривая 2), но при $\nu \rightarrow \infty$ она не только противоречит опыту, но приводит к $u(\nu) \rightarrow \infty$, что означает бесконечное значение интегральной энергии излучения в единице объема (*ультрафиолетовая катастрофа*).

При высоких частотах $\exp(h\nu/\Theta) \gg 1$. Пренебрегая единицей в знаменателе (6.61), получаем *формулу Вина*:

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-h\nu/\Theta} . \quad (6.64)$$

Интегральная объемная плотность энергии равновесного излучения в соответствии с формулой Планка (6.61) равна

$$\mathcal{E} = \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/\Theta} - 1}.$$

Вводя безразмерную переменную $x = h\nu/\Theta$, находим

$$\mathcal{E} = \frac{8\pi k^4}{h^3 c^3} T^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (6.65)$$

В результате под интегралом не остается зависимости от каких-либо физических величин. Это интеграл функции безразмерной переменной x , который заведомо равен некоторой безразмерной константе, и, следовательно, мы приходим к известному закону *Стефана–Больцмана*:

$$\mathcal{E} = \sigma T^4. \quad (6.66)$$

Данный закон мы получали ранее из термодинамических соображений (см. (3.82) в параграфе 3.9), но только квантовый расчет позволяет найти значение *постоянной Стефана–Больцмана* σ . Используя Приложение 3, получаем

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Откуда с учетом (6.65–6.66) находим

$$\sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} = \frac{\pi^2 k^4}{15\hbar^3 c^3}. \quad (6.67)$$

■ 7.1. Принцип Больцмана

Термодинамические величины в состоянии равновесия могут отклоняться от своих средних значений. Эти отклонения (*флуктуации*) являются непосредственным следствием молекулярной структуры вещества. В параграфе 1.6 было доказано, что для аддитивных величин средние квадратичные флуктуации при увеличении количества частиц в системе возрастают пропорционально \sqrt{N} , а относительные флуктуации убывают пропорционально $1/\sqrt{N}$ (см. (1.45–1.46)). Ниже будет показано, что для интенсивных величин, таких как температура, давление, удельные величины, например, плотность вещества, концентрация частиц, удельная теплоемкость и т. д., как средние квадратичные, так и относительные флуктуации убывают с ростом числа частиц пропорционально $1/\sqrt{N}$. Поэтому для систем с большим числом частиц флуктуациями, как правило, можно пренебречь, что и делается в термодинамическом приближении.

Однако существуют физические явления, объяснение которых невозможно без учета флуктуаций. К таким явлениям относится, например, рассеяние света на неоднородностях (флуктуациях плотности) в жидкостях и газах. Теоретическое описание такого рассеяния (см. [5, § 29, гл. 3, ч. II]) позволяет установить следующую зависимость интенсивности рассеянного света (без учета поглощения) от частоты:

Значительным увеличением интенсивности рассеяния с ростом частоты объясняется, в частности, голубой цвет неба¹. Кроме того, интенсивность рассеяния зависит от его направления по отношению к оси поляризации падающего света. Этим объясняется частичная поляризация света неба.

Вблизи критической точки наблюдается особенно сильное рассеяние света. Это явление, называемое *опалесценцией*, было известно задолго до создания теории флуктуаций, но объяснение получило только на ее основе.

В экспериментальной физике большое значение имеет предел чувствительности измерительных приборов. Влияние флуктуаций на точность физических измерений рассмотрено в [5, § 25-27, гл. 3, ч. II], [2, § 1, гл. X]. Современная измерительная техника достаточно совершенна для того, чтобы флуктуационный предел чувствительности приборов в ряде случаев оказывался существенным.

Флуктуационную природу имеет также *броуновское движение*, которое будет рассмотрено ниже. Именно с работ Эйнштейна и Смолуховского (1905 г.) по теоретическому описанию броуновского движения началось последовательное построение теории флуктуаций.

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из квазизамкнутых подсистем. Энергии подсистем E_α могут отклоняться от своих средних значений (испытывать флуктуации): $E_\alpha \neq \bar{E}_\alpha$, но при этом энергия системы E остается постоянной величиной: $E = \sum E_\alpha$. В соответствии с микроканоническим распределением (2.1) в равновесии ($|E_\alpha - \bar{E}_\alpha| \ll \bar{E}_\alpha$) вероятность микросостояний системы, соответствующих состояниям подсистем в элементарных фазовых объемах $d\Gamma_\alpha$, равна

$$dw = const \cdot \delta(H(q, p) - E) \prod_{\alpha} d\Gamma_{\alpha} . \quad (7.1)$$

Если под каждым $d\Gamma_\alpha$ понимать объем бесконечно малого фазового слоя, прилегающего к эргодической

¹ При отсутствии флуктуаций плотности в атмосфере мы видели бы яркий солнечный диск, за пределами которого небо имело бы черный цвет, и на нем были бы видны звезды и планеты.

поверхности $H_\alpha(q_\alpha, p_\alpha) = \bar{E}_\alpha$, то (7.1) можно переписать в виде

$$dw = \text{const} \cdot \delta(H(q, p) - E) \prod_\alpha \left. \frac{d\Gamma_\alpha}{dE_\alpha} \right|_{E_\alpha = \bar{E}_\alpha} dE_\alpha, \quad (7.2)$$

где отношение $(d\Gamma_\alpha/dE_\alpha)|_{E_\alpha = \bar{E}_\alpha}$ представляет собой производную фазового объема подсистемы, заключенного внутри эргодической поверхности $H_\alpha(q_\alpha, p_\alpha) = \bar{E}_\alpha$, а dw имеет смысл вероятности того, что энергии подсистем находятся в пределах $\bar{E}_\alpha \div \bar{E}_\alpha + dE_\alpha$.

Исходя из определения энтропии квазизамкнутой подсистемы (3.7) и учитывая нечувствительность энтропии по Больцману (см. параграф 3.2), имеем

$$S_\alpha(\bar{E}_\alpha) = k \ln \Delta\Gamma_\alpha = k \ln \left(\frac{d\Gamma_\alpha}{dE_\alpha} \right)_{E_\alpha = \bar{E}_\alpha} + \text{const},$$

и, следовательно,

$$\left. \frac{d\Gamma_\alpha}{dE_\alpha} \right|_{E_\alpha = \bar{E}_\alpha} = \text{const} \cdot e^{S_\alpha(\bar{E}_\alpha)/k}. \quad (7.3)$$

Для произведения производных (7.3) получаем

$$\begin{aligned} \prod_\alpha \left. \frac{d\Gamma_\alpha}{dE_\alpha} \right|_{E_\alpha = \bar{E}_\alpha} &= \text{const} \cdot \exp \left(\frac{1}{k} \sum_\alpha S_\alpha(\bar{E}_\alpha) \right) = \\ &= \text{const} \cdot e^{S(\bar{E}_1, \dots, \bar{E}_\alpha \dots)/k}, \end{aligned} \quad (7.4)$$

где учтена аддитивность энтропии.

Подставляя (7.4) в (7.2), находим для вероятности средних значений энергии подсистем

$$dw = \text{const} \cdot \delta(H(q, p) - E) e^{S(\bar{E}_1, \dots, \bar{E}_\alpha \dots)/k} \prod_\alpha dE_\alpha. \quad (7.5)$$

Рассмотрим теперь флуктуации энергий подсистем как случайные отклонения от равновесия полной системы, считая при этом, что каждая из подсистем сама

по себе равновесна, а для полной системы выполняется условие замкнутости:

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} = const, \quad (7.6)$$

и формально заменим в (7.2–7.5) средние значения энергии \bar{E}_{α} на произвольные энергии E_{α} , удовлетворяющие условию (7.6), с сохранением тех же функциональных зависимостей. Тогда вместо (7.5) получим

$$dw = const \cdot \delta(H(q, p) - E) e^{S(E_1, \dots, E_{\alpha} \dots)/k} \prod_{\alpha} dE_{\alpha}. \quad (7.7)$$

Здесь dw – вероятность значений энергии подсистем E_{α} в пределах $E_{\alpha} \div E_{\alpha} + dE_{\alpha}$ с учетом флуктуаций, δ -функция обеспечивает выполнение условия (7.6). Вероятность $dw(E_1, \dots, E_{\alpha} \dots)$ быстро убывает по мере увеличения флуктуаций, поскольку энтропия $S(E_1, \dots, E_{\alpha} \dots)$ уменьшается с ростом отклонения энергий подсистем от равновесных значений \bar{E}_{α} .

Вероятность значения энергии одной подсистемы в пределах $E_{\alpha} \div E_{\alpha} + dE_{\alpha}$ равна

$$dw_{\alpha}(E_{\alpha}) = const \cdot e^{S(E_{\alpha})/k} dE_{\alpha}. \quad (7.8)$$

Обратим внимание, что $dw \neq \prod dw_{\alpha}$, поскольку энергии подсистем связаны условием (7.6), то есть не являются независимыми, поэтому в показателе экспоненты в (7.8) стоит энтропия всей замкнутой системы, а не ее часть, относящаяся к подсистеме.

Выражение (7.8) называется *формулой Эйнштейна или принципом Больцмана*¹.

Средние энергии подсистем являются функциями макросостояния. Их можно выразить через другие функции состояния, используя термодинамические соотношения. Это означает, что в формуле (7.5) энтропия системы может быть выражена как функция произвольных макропараметров f , относящихся к подсистемам.

¹ Данная формула была впервые получена и использована Эйнштейном, который дал ей название "принцип Больцмана". Под принципом Больцмана в широком смысле понимается пропорциональность энтропии и логарифма вероятности (см. параграф 3.3).

Осуществляя далее формальную замену \bar{f} на точное значение величины f (с учетом флуктуаций), приходим к принципу Больцмана для произвольной величины:

$$dw(f) = \text{const} \cdot e^{S(f)/k} df. \quad (7.9)$$

Здесь $dw(f)$ – вероятность значений величины f в пределах $f \div f + df$, $S(f)$, так же как и в (7.8) – суммарная энтропия замкнутой системы, поскольку параметр f , даже если он относится к части системы, может оказаться зависимым от параметров других подсистем.

Выражения (7.8, 7.9) фактически задают вероятности флуктуаций, так как аргументы в них можно представить в виде

$$E_\alpha = \bar{E}_\alpha + \Delta E_\alpha, \quad f = \bar{f} + \Delta f.$$

При этом мы видим, что вероятности флуктуаций имеют максимальные значения для $\Delta E_\alpha = 0$ ($\Delta f = 0$), поскольку в этом случае энтропия системы (как функция соответствующего аргумента) максимальна. С увеличением флуктуаций энтропия убывает, и вероятности dw , согласно (7.8, 7.9), уменьшаются экспоненциально.

В наших рассуждениях мы не учитывали квантовых флуктуаций, связанных с неопределенностями физических величин. Квантовые флуктуации становятся значительными при низких температурах и больших скоростях протекания процессов [1, § 110]:

$$kT\tau \lesssim \hbar,$$

где $\tau = f/\dot{f}$ – характерное время изменения величины f . Формулы (7.8, 7.9) справедливы при $kT\tau \gg \hbar$.

■ 7.2. Распределение Гаусса

В целях упрощения обозначений будем отсчитывать величину $f = f(q, p)$ от ее среднего значения: $\Delta f = f - \bar{f} = 0$ – начало отсчета. Тогда

$$260 \quad S(f) = S(0) + \left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_0 f + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial f^2}\right)_0 f^2 + \dots \quad (7.10)$$

При $f = \bar{f} = 0$ $S = S_{max}$, следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial f^2}\right)_0 < 0. \quad (7.11)$$

Введем обозначение

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial f^2}\right)_0 = -k\beta, \quad (7.12)$$

где k – постоянная Больцмана, $\beta > 0$. Экспоненциальное уменьшение вероятности при отклонении энтропии от максимального значения позволяет ограничиться в (7.10) членами второго порядка. Подставляя с учетом этого (7.10–7.12) в (7.9), получаем *распределение Гаусса* для вероятностей флуктуаций:

$$dw(f) = const \cdot \exp\left(\frac{S(0)}{k} - \frac{\beta f^2}{2}\right) = Ae^{-\frac{\beta f^2}{2}} df. \quad (7.13)$$

Постоянная A определяется из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dw(f) = 1.$$

Поскольку

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta f^2}{2}} df = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}},$$

для A находим

$$A = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}.$$

В результате распределение Гаусса принимает вид

$$dw(f) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\frac{\beta f^2}{2}} df. \quad (7.14)$$

Вычислим средний квадрат флуктуации величины f :

$$\bar{f}^2 = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f^2 e^{-\frac{\beta f^2}{2}} df = \frac{1}{\beta}, \quad (7.15)$$

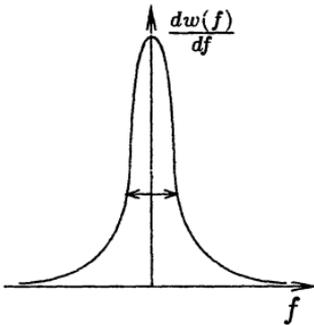


Рис. 7.2.1

где интегрирование проводится одним из способов, рассмотренных в Приложении 1. С учетом (7.15) распределение Гаусса (7.14) можно переписать в виде

$$dw(f) = \frac{1}{\sqrt{2\pi f^2}} e^{-f^2/2f^2} df \quad (7.16)$$

На рис. 7.2.1 изображена кривая распределения Гаусса. Ширина распределения на вы-

соте, в e раз меньшей максимума, равна $2\sqrt{2f^2}$.

7.3. Флуктуации основных термодинамических величин

В выражении принципа Больцмана (7.9) энтропию системы можно заменить на ее изменение $\Delta S_{\pi} = S - S_{max}$, возникающее в результате флуктуации величины f , включив постоянный множитель $e^{S_{max}/k}$ в константу:

$$dw(f) = A e^{\Delta S_{\pi}/k} df. \quad (7.17)$$

Будем рассматривать флуктуации термодинамических величин для системы в термостате, то есть малой подсистемы, являющейся частью большой системы, которую всегда можно считать замкнутой. При этом в (7.17) f относится к рассматриваемой системе, а ΔS_{π} — к объединенной системе, включающей рассматриваемую систему и термостат.

Флуктуации параметров системы будем обозначать $\Delta S, \Delta E, \Delta V, \Delta P, \Delta T$ и т. д., соответствующие им флуктуации для термостата — $\Delta S_0, \Delta E_0, \Delta V_0, \Delta P_0, \Delta T_0$ и т. д. Из замкнутости объединенной системы, в частности, следует, что $\Delta E = -\Delta E_0$ и $\Delta V = -\Delta V_0$.

Флуктуации в малой системе приводят объединенную систему в неравновесное состояние ($\Delta S_{\pi} < 0$).

Рассмотрим вместо реальной флуктуации точно такое же изменение параметров системы и термостата, происходящее в обратимом процессе за счет внешнего по отношению к рассматриваемой системе источника работы. Данный процесс будет сопровождаться изменением энтропии рассматриваемой системы ΔS и передачей термостату тепла ΔQ_0 . Полное изменение энтропии складывается из изменений энтропии системы и термостата:

$$\Delta S_{\text{п}} = \Delta S + \frac{\Delta Q_0}{T_0}. \quad (7.18)$$

При этом над системой совершается работа

$$\Delta A = -P_0 \Delta V = P_0 \Delta V_0. \quad (7.19)$$

Малые размеры системы по сравнению с термостатом позволяют считать в рассматриваемом модельном процессе T_0 и P_0 (температуру и давление термостата) постоянными.

Переданное термостату тепло расходуется на увеличение его внутренней энергии и совершение работы над системой:

$$\Delta Q_0 = \Delta E_0 + P_0 \Delta V_0 = -\Delta E - P_0 \Delta V. \quad (7.20)$$

Подставляя (7.20) в (7.18), получим для полного изменения энтропии

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{п}} &= \Delta S - \frac{\Delta E}{T_0} - \frac{P_0}{T_0} \Delta V = \\ &= -\frac{1}{T_0} (\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \end{aligned} \quad (7.21)$$

Представим $\Delta E(S, V)$ в виде ряда по степеням ΔS и ΔV . В первом приближении

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta V = T_0 \Delta S - P_0 \Delta V, \quad (7.22)$$

так как

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T_0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -P_0$$

(производные берутся в точке равновесия, они равны средним значениям T и P , то есть, температуре и давлению термостата).

При подстановке (7.22) в (7.21) получаем $\Delta S_{\text{п}} = 0$, поэтому разложение нужно провести до вторых степеней ΔS и ΔV :

$$\begin{aligned} \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V = \\ = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S (\Delta V)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V \right]. \end{aligned} \quad (7.23)$$

С другой стороны, имеем

$$\Delta T = \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V \Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \Delta V,$$

и

$$\Delta P = -\Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \Delta V,$$

что позволяет представить (7.23) в виде

$$\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V = \frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V). \quad (7.24)$$

Полное изменение энтропии объединенной системы (7.21) в результате флуктуаций в малой системе, с учетом (7.24), составляет

$$\Delta S_{\text{п}} = \frac{1}{2T_0} (\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S), \quad (7.25)$$

а вероятность (7.17) получается равной

$$dw = A e^{(\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S)/2kT_0} df. \quad (7.26)$$

Данная формула вместе с распределением Гаусса (7.16) позволяет найти характерные величины флуктуаций основных термодинамических величин.

Выразим в первом приближении флуктуации энтропии и давления через флуктуации температуры и объема:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \\ &= \frac{C_V}{T_0} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V \end{aligned} \quad (7.27)$$

и

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V, \quad (7.28)$$

где учтено (3.50):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

(в нашем случае в качестве T нужно брать равновесное значение температуры T_0) и соотношение Максвелла (3.127):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Подставив (7.27, 7.28) в (7.26), получаем

$$\begin{aligned} dw &= \\ &= A \exp \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2kT_0} \right] \exp \left[-\frac{C_V (\Delta T)^2}{2kT_0^2} \right] d(\Delta V) d(\Delta T). \end{aligned} \quad (7.29)$$

Мы видим, что вероятности флуктуаций температуры и объема перемножаются, а это означает их независимость:

$$\overline{\Delta V \Delta T} = \overline{\Delta V} \cdot \overline{\Delta T} = 0. \quad (7.30)$$

Сравнивая (7.29) с распределением Гаусса (7.16), находим средние квадраты флуктуаций объема и температуры:

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (7.31)$$

$\overline{(\Delta V)^2} > 0$, так как $(\partial V / \partial P)_T < 0$) и

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V}. \quad (7.32)$$

Здесь и далее мы заменяем среднее равновесное значение температуры T_0 на T , имея в виду малые значения флуктуаций: $|\Delta T| = |T - T_0| \ll T_0$.

Теперь аналогичным образом выразим флуктуации T и V через флуктуации P и S :

$$\begin{aligned}\Delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \\ &= \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P\end{aligned}\quad (7.33)$$

и

$$\begin{aligned}\Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P = \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P,\end{aligned}\quad (7.34)$$

где учтены (3.51) и соотношение Максвелла (3.128).

Используя (7.33, 7.34) в (7.26), получим

$$dw = A \exp \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \frac{(\Delta P)^2}{2kT} \right] \exp \left[-\frac{(\Delta S)^2}{2kC_p} \right] d(\Delta P)d(\Delta S),\quad (7.35)$$

откуда следует, что

$$\overline{\Delta S \Delta P} = \overline{\Delta S} \cdot \overline{\Delta P} = 0\quad (7.36)$$

– флуктуации энтропии и давления независимы,

$$\overline{(\Delta P)^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\quad (7.37)$$

$\overline{(\Delta P)^2} > 0$, так как $(\partial P/\partial V)_S < 0$) и

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p.\quad (7.38)$$

Заметим, что в формулах (7.27, 7.29, 7.32, 7.33, 7.35, 7.38) теплоемкости C_v и C_p относятся ко всей массе вещества в рассматриваемой (малой) системе. Если перейти к молярным теплоемкостям, то в указанных формулах нужно сделать замены $C_v \rightarrow \nu C_v$ и $C_p \rightarrow \nu C_p$, где ν – количество киломолей вещества в исследуемой системе.

Найдем средний квадрат флуктуации числа частиц в системе. Для этого рассмотрим систему, которая может обмениваться частицами с термостатом и вычислим флуктуацию удельного объема

$$\Delta \left(\frac{V}{N} \right) = \Delta \left(\frac{1}{n} \right) = -\frac{V}{N^2} \Delta N, \quad (7.39)$$

где $n = N/V$ – концентрация частиц. Удельный объем может меняться как за счет изменения N , так и за счет изменения V :

$$\Delta \left(\frac{V}{N} \right) = \frac{\Delta V}{N}. \quad (7.40)$$

Средний квадрат флуктуации удельного объема, очевидно, не должен зависеть от того, какой из параметров (N или V) является переменным, поэтому

$$\overline{\left[\Delta \left(\frac{V}{N} \right) \right]^2} = \frac{V^2}{N^4} \overline{(\Delta N)^2} = \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{N^2}, \quad (7.41)$$

откуда, с учетом (7.31), получаем

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta N)^2} &= \frac{N^2}{V^2} \overline{(\Delta V)^2} = \\ &= n^2 \overline{(\Delta V)^2} = -n^2 kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}. \end{aligned} \quad (7.42)$$

Выразим флуктуацию внутренней энергии в первом приближении через флуктуации температуры и объема:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V = \\ &= C_V \Delta T + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \Delta V, \end{aligned} \quad (7.43)$$

где использовано калорическое уравнение (3.67) и определение теплоемкости C_V (3.52). Возводя ΔE в квадрат и усредняя, получим

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta E)^2} &= C_v^2 \overline{(\Delta T)^2} + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 \overline{(\Delta V)^2} = \\ &= C_v kT^2 - kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2. \end{aligned} \quad (7.44)$$

Здесь мы учли, что, согласно (7.30), $\overline{\Delta V \Delta T} = 0$, и использовали значения средних квадратов флуктуаций температуры и объема (7.31, 7.32).

Обратим внимание, что теплоемкости C_v и C_p , как аддитивные величины (см. выше), пропорциональны количеству частиц в системе. Аддитивной, очевидно, будет и производная $(\partial V/\partial P)_T$. Поэтому средние квадраты флуктуаций аддитивных параметров: V (7.31), S (7.38), N (7.42) и E (7.44) – пропорциональны N , а средние квадраты флуктуаций интенсивных параметров: T (7.32), P (7.37), V/N (7.41) – пропорциональны $1/N$. Средние квадратичные флуктуации соответственно – для аддитивных параметров пропорциональны \sqrt{N} , для интенсивных – $1/\sqrt{N}$. Относительные флуктуации в том и другом случае пропорциональны $1/\sqrt{N}$, то есть для систем с большим числом частиц будут крайне малыми величинами.

Домножим (7.34) на ΔP и усредним:

$$\overline{\Delta P \Delta V} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \overline{\Delta S \Delta P} + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \overline{(\Delta P)^2}.$$

Учитывая (7.36, 7.37), получим

$$\overline{\Delta P \Delta V} = -kT. \quad (7.45)$$

Аналогично, домножая (7.33) на ΔS и усредняя, с учетом (7.36) и (7.38) находим

$$\overline{\Delta T \Delta S} = kT. \quad (7.46)$$

Приведем еще результаты, получаемые подобным образом:

$$\overline{\Delta E \Delta T} = kT^2; \quad (7.47)$$

$$\overline{\Delta T \Delta P} = -kT \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{kT^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V ; \quad (7.48)$$

$$\overline{\Delta S \Delta V} = kC_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = kT \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P . \quad (7.49)$$

■ 7.4. Броуновское движение

Хаотичное движение мелких частиц, взвешенных в жидкости или газе, называется *броуновским движением*. Название связано с именем Роберта Броуна, английского ботаника, впервые (в 1827 г.) описавшего данное явление¹.

Броуновское движение объясняется неупорядоченными толчками, которые частицы испытывают со стороны молекул среды. В соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы, средняя энергия поступательного движения броуновской частицы равна

$$\overline{\frac{mv^2}{2}} = \frac{3}{2}kT ,$$

откуда для среднего квадрата скорости получаем

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} .$$

Мы видим, что интенсивность броуновского движения увеличивается с ростом температуры и уменьшением массы частиц. При температуре $T = 300 \text{ K}$ и массе $m = 10^{-17} \text{ кг}$ средняя квадратичная скорость частицы получается равной $\sqrt{3kT/m} \approx 3,5 \text{ см/с}$. Таким образом, заметные скорости броуновских частиц возможны только при достаточно малой массе. Для более крупных частиц хаотичные удары молекул с разных сторон будут компенсироваться.

¹ Броун наблюдал под микроскопом беспорядочное движение частиц пылицы растений в воде.

Однако даже при массах $\sim 10^{-17}$ кг броуновские частицы на 8-9 порядков тяжелее молекул, поэтому соударение с отдельной молекулой не может вызвать значительного изменения скорости такой частицы. С учетом этого правильнее говорить о флуктуациях давления среды, влияние которых возрастает с уменьшением размера броуновской частицы. В то же время, поскольку сами флуктуации обусловлены молекулярной структурой вещества, броуновское движение можно считать прямым и доступным для визуального наблюдения проявлением движения молекул.

Простейшая теория броуновского движения была построена А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905 г. Их результаты были использованы Ж. Перреном в опытах по определению числа Авогадро (см. ниже).

Рассмотрим движение частицы с начальной скоростью v_0 под действием силы вязкого трения. Уравнение движения имеет вид

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{B} v, \quad (7.50)$$

где m – масса частицы, B – так называемая *подвижность* (величина, численно равная скорости, которой соответствует $F_{\text{тр}} = 1$ Н). Разделяя переменные и интегрируя (7.50), получаем

$$v = v_0 e^{-t/mB}. \quad (7.51)$$

Характерное время затухания скорости $\tau_0 = mB$.

Для шарообразной частицы в соответствии с законом Стокса

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a},$$

где a – радиус частицы, η – коэффициент вязкости среды. В опытах Перрена использовались частички гуммигута, по форме близкие к шарикам радиуса $a \approx 10^{-7}$ м и массы $m \approx 10^{-17}$ кг, взвешенные в воде, вязкость которой при комнатной температуре $\eta \approx 10^{-3}$ кг/м·с. Время релаксации скорости при этом равно

$$\tau_0 = \frac{m}{6\pi\eta a} \approx 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ с}. \quad (7.52)$$

Траектория движения броуновской частицы представляет собой ломаную линию, прямолинейные участки которой соответствуют временам движения порядка τ_0 . Ясно, что регистрация отдельных прямолинейных участков траектории невозможна. Поэтому каждый из участков, фиксируемых нами (наблюдаемых визуально) как прямой, на самом деле является ломаной линией.

Характерное время изменения силы, действующей на частицу, τ_1 можно оценить как отношение среднего расстояния между молекулами ($\sim 10^{-10}$ м) к средней скорости их теплового движения ($\sim 10^3$ м/с). Отсюда получаем $\tau_1 \approx 10^{-13}$ с, что на пять порядков меньше времени релаксации скорости.

Такое значительное отличие временных интервалов позволяет разложить силу \mathbf{F} , действующую на броуновскую частицу со стороны среды, на две независимых компоненты: силу вязкого трения $\mathbf{F}_{\text{тр}}$, изменяющуюся вместе со скоростью за время $\tau_0 \sim 10^{-8}$ с, и случайную (стохастическую) силу \mathbf{F}_1 с характерным временем изменения $\tau_1 \sim 10^{-13}$ с. Среднее значение силы \mathbf{F}_1 за время $t \gg \tau_1$ равно нулю. На рис. 7.4.1 качественно (без соблюдения масштаба) представлены зависимости проекций сил \mathbf{F} , $\mathbf{F}_{\text{тр}}$ и \mathbf{F}_1 на ось x от времени.

Уравнение движения броуновской частицы в проекции на ось x с учетом сил $\mathbf{F}_{\text{тр}}$ и \mathbf{F}_1 имеет вид

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{1}{B} \frac{dx}{dt} + F_{1x}(t). \quad (7.53)$$

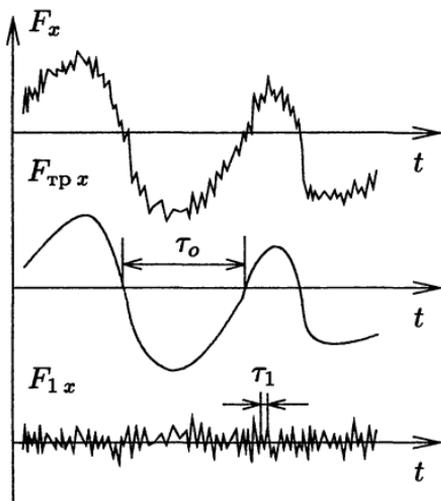


Рис. 7.4.1

Домножим обе части данного уравнения на x и, учтя, что

$$x\ddot{x} = \frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 \quad \text{и} \quad x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d(x^2)}{dt},$$

преобразуем его к виду

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2B} \frac{d(x^2)}{dt} = xF_{1x}(t). \quad (7.54)$$

Усредним полученное уравнение по множеству частиц. При этом учтем, что, согласно теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы,

$$m \overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2} = m \overline{v_x^2} = kT,$$

и

$$\overline{x F_{1x}} = \bar{x} \cdot \overline{F_{1x}} = 0,$$

поскольку случайный характер силы F_1 приводит к тому, что в ансамбле частиц распределение ее проекции будет симметричным относительно нуля (всякой группе частиц, на которые действует сила с положительной проекцией в заданном интервале значений, можно сопоставить такую же группу с отрицательной проекцией силы той же абсолютной величины).

Таким образом, в результате усреднения (7.54) получаем

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \overline{(x^2)}}{dt^2} + \frac{1}{2B} \frac{d \overline{(x^2)}}{dt} = kT. \quad (7.55)$$

Вводя обозначение

$$y = \frac{d \overline{(x^2)}}{dt},$$

мы можем разделить переменные и проинтегрировать данное дифференциальное уравнение:

$$y = 2BkT + A e^{-t/mB},$$

Реальные измерения проводятся за промежутки времени, намного превышающие $\tau_0 = mB \approx 10^{-8} \text{ с}$, поэтому второе слагаемое в последнем выражении можно отбросить. Тогда

$$y = \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = 2BkT,$$

и

$$\overline{x^2} = 2BkTt = \frac{kT}{3\pi\eta a} t, \quad (7.56)$$

если отсчитывать смещение с момента $t = 0$.

Полученное выражение называется *формулой Эйнштейна–Смолуховского*. Ее нужно понимать следующим образом. Если фиксировать x -координату броуновской частицы в моменты времени $t_1, t_2, \dots, t_i, \dots$, то значения $x^2(t_i)$ будут случайными величинами. Проводя множество серий таких измерений в одни и те же моменты времени от начала отсчета и усредняя $x^2(t_i)$, мы должны получить зависимость (7.56). В самом деле, разброс квадратов смещений, по крайней мере, должен увеличиваться с ростом времени, так как при малых t величина возможного смещения ограничена средней тепловой скоростью частицы

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

В опытах Перрена (1908 г.) $\overline{x^2}(t_i)$, рассчитанные по сериям измерений $x(t_i)$, сравнивались с (7.56). Результаты соответствовали формуле Эйнштейна–Смолуховского. Кроме того, при известных T, η и a полученная зависимость $\overline{x^2}(t)$ позволила определить постоянную Больцмана k и число Авогадро $N_A = R/k$, где R – газовая постоянная.

Опыты Перрена замечательны тем, что на одном и том же объекте (взвеси зерен гуммигута в воде) число Авогадро было определено двумя независимыми способами: измерением распределения частиц по высоте с последующим использованием барометрической формулы (см. параграф 5.1) и фиксацией средних квадратов смещений частиц в процессе броуновского движения с

последующим применением формулы (7.56). Полученное Перреном соответствие результатов двух независимых методов определения числа Авогадро свидетельствует о их достоверности.

Исследования Перрена являются первым прямым экспериментальным доказательством существования атомов и молекул, поскольку позволяют определить (через число Авогадро) их абсолютные массы.

Полученную нами зависимость $\sqrt{x^2} \sim \sqrt{t}$ (см. (7.56)) можно дополнительно пояснить следующим образом. Рассмотрим N случайных смещений броуновской частицы за одинаковые промежутки времени $\Delta t \gtrsim \tau_0$. Суммарное смещение за время $t = N\Delta t$ равно

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{r}_i ,$$

где $\Delta \mathbf{r}_i$ – i -е смещение. Усредним $|\mathbf{S}|^2$ по ансамблю частиц:

$$\overline{|\mathbf{S}|^2} = \sum_{i=1}^N \overline{|\Delta \mathbf{r}_i|^2} + \sum_{i \neq k} \overline{\Delta \mathbf{r}_i \Delta \mathbf{r}_k} .$$

Средние значения скалярных произведений

$$\overline{\Delta \mathbf{r}_i \Delta \mathbf{r}_k} = \overline{\Delta \mathbf{r}_i} \cdot \overline{\Delta \mathbf{r}_k} = 0 ,$$

так как различные смещения частиц независимы. Таким образом,

$$\overline{|\mathbf{S}|^2} = \sum_{i=1}^N \overline{|\Delta \mathbf{r}_i|^2} = N s^2 ,$$

где $s^2 = \overline{|\Delta \mathbf{r}_i|^2}$ – средний квадрат смещения частицы за время Δt . Далее очевидно, что среднее квадратичное смещение

$$L = \sqrt{\overline{|\mathbf{S}|^2}} = \sqrt{N s^2} \sim \sqrt{t} ,$$

так как общее количество смещений N за одинаковые промежутки времени Δt пропорционально t : $t = N\Delta t$ и $N = t/\Delta t$.

7.5. Связь между подвижностью и коэффициентом диффузии

Рассмотрим одномерную задачу о диффузии частиц. Пусть в начальный момент времени $t = 0$ все частицы равномерно распределены в плоскости $x = 0$. В момент t концентрация частиц будет функцией координаты x и времени, удовлетворяющей уравнению диффузии

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} \quad (7.57)$$

и заданным выше начальным условиям. Константа D называется коэффициентом диффузии¹.

При заданных начальных условиях решением (7.57) будет функция

$$n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}. \quad (7.58)$$

Легко убедиться, что подстановка (7.58) в (7.57) приводит к тождеству. Интегрируя $n(x, t)$ по всем значениям x от $-\infty$ до ∞ , устанавливаем также, что N имеет смысл полного числа частиц в системе:

$$\frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/4Dt} dx = N.$$

Решение (7.58) в момент времени t соответствует гауссовскому распределению частиц по оси x с максимумом при $x = 0$ (см. (7.14) и рис. 7.2.1). Вычислим средний квадрат смещения частицы в результате диффузии:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 n(x, t) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/4Dt} dx = 2Dt$$

(см. Приложение 1).

¹ В одномерной задаче под концентрацией частиц n понимается отношение числа частиц в слое $x \div x + dx$ $dN(x, t)$ к толщине слоя dx : $n(x, t) = dN(x, t)/dx$.

С другой стороны, механизм диффузии частиц в среде должен описываться закономерностями броуновского движения. Поэтому, согласно (7.56),

$$\overline{x^2} = 2BkTt ,$$

и, следовательно, коэффициент диффузии равен

$$D = BkT . \quad (7.59)$$

Полученное соотношение между подвижностью и коэффициентом диффузии называется *соотношением Эйнштейна*.

Глава VIII

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

■ 8.1. Кинетическое уравнение Больцмана

При переходе неравновесной замкнутой системы к состоянию равновесия ее энтропия возрастает (с точностью до флуктуаций). Это означает, что функция распределения неравновесной системы будет зависеть от времени. Рассмотрим общие закономерности перехода в равновесное состояние на примере одноатомного идеального газа.

Распределение будем описывать одночастичной функцией $f(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$ в μ -пространстве (6-мерном пространстве координат и скоростей). Элемент объема μ -пространства будем обозначать

$$dx dy dz dv_x dv_y dv_z = dr dv .$$

Нормировку функции распределения выберем таким образом, чтобы

$$\iiint_V \iiint_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dr dv = N , \quad (8.1)$$

где интегрирование ведется по всему объему V , занимаемому газом, и по всем возможным значениям скоростей от $-\infty$ до ∞ , N – полное число частиц. При этом, очевидно, величина $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dr dv$ имеет смысл количества частиц с координатами и компонентами скоростей в интервалах $x \div x + dx$, $y \div y + dy$, $z \div z + dz$, $v_x \div v_x + dv_x$,

$v_y \div v_y + dv_y$, $v_z \div v_z + dv_z$ в момент t . Заметим, что до сих пор мы использовали классические одночастичные функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, нормированные на единицу и имеющие смысл плотностей вероятности координат и скоростей (либо импульсов).

В равновесии функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ должна иметь вид

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = C e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{пот}}(x, y, z)}{kT}}, \quad (8.2)$$

соответствующий распределению Максвелла–Больцмана (5.3). Нашей задачей является описание эволюции во времени функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ до достижения равновесия.

Зависимость функции распределения от времени может быть обусловлена двумя причинами:

- 1) перемещениями (дрейфом) частиц в пространстве координат и, при наличии внешних сил, — в пространстве скоростей;
- 2) изменением скоростей частиц при столкновениях.

Соответственно, частная производная f по времени содержит два слагаемых:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{др}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}}, \quad (8.3)$$

называемых дрейфовым членом и членом столкновений.

Рассмотрим дрейф частиц в координатном пространстве, пренебрегая их столкновениями. Для этого мысленно выделим физически бесконечно малый параллелепипед $d\mathbf{r}$, построенный на приращениях координат dx , dy , dz и прилегающий к точке $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ ¹. Частицы из элемента объема пространства скоростей $d\mathbf{v}$, прилегающего к точке $\mathbf{v} = \{v_x, v_y, v_z\}$, за счет дрейфа могут входить и выходить из $d\mathbf{r}$. Количество частиц, вошедших через грань параллелепипеда, перпендикулярную оси x , за время dt , совпадает с их количеством

¹ Под физически бесконечно малыми объемами $d\mathbf{r}$, $d\mathbf{v}$ и промежутками времени dt будем понимать объемы, содержащие большое количество молекул, и промежутки времени, в течение которых происходит большое количество столкновений, но при этом в данных объемах и за данные промежутки времени изменения функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ незначительны, так что их можно считать бесконечно малыми.

в объеме μ -пространства $dv dydz v_x dt$, прилегающем к грани с координатами $\{x, y, z\}$:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) dv dydz v_x dt .$$

Аналогично для количества частиц с такими же скоростями, вышедших через грань с координатами $x + dx, y, z$, находим

$$f(x + dx, y, z, \mathbf{v}, t) dv dydz v_x dt .$$

Изменение количества частиц со скоростями, принадлежащими dv , в выделенном объеме за счет дрейфа вдоль оси x равно

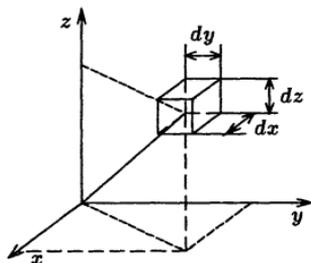


Рис. 8.1.1

$$\begin{aligned} df_x dx dv = (f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - f(x + dx, y, z, \mathbf{v}, t)) v_x dv dydz dt = \\ = -v_x \frac{\partial f}{\partial x} dx dv dt , \end{aligned} \quad (8.4)$$

так как разность $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - f(x + dx, y, z, \mathbf{v}, t)$, очевидно, равна $-(\partial f / \partial x) dx$.

Обратите внимание, что мы считали компоненту v_x положительной. При $v_x < 0$ вошедшие и вышедшие частицы меняются ролями, а вместо элемента объема $dv dydz v_x dt$ нужно брать

$$dv dydz |v_x| dt = -dv dydz v_x dt .$$

Это означает, что в (8.4) изменяется знак разности, стоящей в скобках, и знак перед v_x , то есть равенство остается справедливым.

Вычисляя аналогичным образом вклады дрейфа вдоль осей y и z и складывая полученные результаты, находим изменение количества частиц со скоростями из элемента dv в выделенном объеме $d\mathbf{r}$:

$$\begin{aligned} df_{\mathbf{r}} d\mathbf{r} dv = - \left(v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} \right) d\mathbf{r} dv dt = \\ = -\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{r} dv dt , \end{aligned} \quad (8.5) \quad 279$$

где $(\partial f / \partial \mathbf{r}) = \nabla_{\mathbf{r}} f$ – градиент функции распределения в пространстве координат.

Изменение числа частиц в бесконечно малом объеме пространства скоростей $d\mathbf{v}$ находится аналогично. При этом скорость нужно заменить на ускорение: $\mathbf{v} \rightarrow \dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}/m$ (\mathbf{F} – внешняя сила, m – масса частицы), градиент в координатном пространстве – на градиент в пространстве скоростей $(\partial f / \partial \mathbf{r}) \rightarrow (\partial f / \partial \mathbf{v})$, элементы объема $d\mathbf{r}$ и $d\mathbf{v}$ меняются ролями: $d\mathbf{r} \leftrightarrow d\mathbf{v}$. В результате получаем

$$df_{\mathbf{v}} d\mathbf{r}d\mathbf{v} = -\frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt. \quad (8.6)$$

Заметим, что дрейф в пространстве скоростей происходит только при наличии внешних полей ($\mathbf{F} \neq 0$).

Объединяя (8.5) и (8.6), находим суммарное изменение числа частиц в элементе объема μ -пространства $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ за время dt , обусловленное дрейфом:

$$df_{\text{др}} d\mathbf{r}d\mathbf{v} = \left(-\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} \right) d\mathbf{r}d\mathbf{v}dt.$$

Дрейфовый член в (8.3), таким образом, равен

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{др}} = -\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}. \quad (8.7)$$

Рассмотрим теперь изменение функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ за счет столкновений. При этом будем учитывать только парные (бинарные) столкновения, пренебрегая вероятностью столкновения трех и более молекул.

Поскольку в модели идеального газа пренебрегают размерами молекул и их взаимодействием на конечных расстояниях, акт столкновения мы должны считать мгновенным. Это означает, что в результате столкновения скорости молекул изменяются скачком, а координаты в моменты времени, предшествующие и последующие данному скачку, остаются в пределах элемента объема $d\mathbf{r}$. Иными словами, изображающая точка молекулы в μ -пространстве при столкновении мгновенно перемещается из элемента объема $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ в элемент объема $d\mathbf{r}d\mathbf{v}'$.

Количество частиц в фиксированном элементе объема $drdv$ постоянно убывает за счет столкновений молекул из данного элемента объема и в то же время пополняется за счет "перескакивания" изображающих точек молекул, имевших до столкновения скорости из других областей v -пространства и координаты, принадлежащие dr . Скорость изменения числа молекул в объеме $drdv$ за счет столкновений, очевидно, пропорциональна его величине:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) drdv \right]_{ст} = (\alpha - \beta) drdv, \quad (8.8)$$

или

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{ст} = \alpha - \beta, \quad (8.9)$$

где α и β задают скорости увеличения и уменьшения количества молекул в рассматриваемом объеме μ -пространства в результате столкновений.

Поскольку скорость молекулы, равная до столкновения \mathbf{v} , после столкновения может принимать разные значения и в то же время молекулы с разными скоростями после столкновений могут приобрести скорость, близкую к \mathbf{v} , величины α и β представляют собой сумму вкладов различных областей v -пространства. Поэтому разность $\alpha - \beta$ называют *интегралом столкновений*. Наша задача заключается в том, чтобы выразить его через функцию распределения.

Рассмотрим столкновение пары молекул со скоростями \mathbf{v} и \mathbf{v}_1 . Их скорости после столкновения обозначим \mathbf{v}' и \mathbf{v}'_1 . Межмолекулярные силы взаимодействия при столкновениях настолько велики, что внешней силой F можно пренебречь. Тогда скорости молекул до и после столкновения связаны между собой законами сохранения импульса и (для упругих столкновений) энергии, которые в случае молекул с равными массами имеют вид

$$\mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1, \quad (8.10)$$

$$v^2 + v_1^2 = v'^2 + v_1'^2. \quad (8.11)$$

Для однозначного определения шести компонент скоростей молекул после столкновения по заданным скоростям до столкновения четырех уравнений (8.10–8.11)

(уравнение (8.10) является векторным) недостаточно. Необходимо дополнительно задать *прицельный параметр* (кратчайшее расстояние между центрами молекул, которое достигалось бы в процессе их движения, если бы взаимодействие отсутствовало), зависимость силы взаимодействия от расстояния¹ и плоскость, в которой расположены траектории молекул в системе центра масс. Для каждого конкретного акта столкновения все эти условия определены и (с точки зрения классической механики) движение детерминировано. Однако большое количество столкновений между молекулами газа оправдывает применение статистического метода для решения нашей задачи.

Заметим, что статистический подход, предполагающий, в частности, независимость движения отдельных молекул и случайность столкновений между ними, изначально не соответствует механическому детерминизму, и поэтому, как мы увидим ниже, приводит к выводам, противоречащим классической механике.

В дальнейшем удобно использовать обозначения:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f, \quad f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) = f_1,$$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) = f', \quad f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) = f'_1.$$

Обратим внимание, что f , f_1 , f' и f'_1 — значения одной и той же функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, взятые в разных точках пространства скоростей.

Перейдем в систему отсчета, в которой молекула со скоростью \mathbf{v} неподвижна, и введем понятие плотности потока молекул со скоростями, близкими к \mathbf{v}_1 (в объеме $d\mathbf{v}_1$), в этой системе отсчета. Относительная скорость $\mathbf{u} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$ будет в выбранной системе отсчета скоростью налетающих молекул. Плотностью потока I называется количество молекул с относительной скоростью \mathbf{u} , пролетающих в единицу времени через единичную пло-

¹ Здесь мы отступаем от модели идеального газа, предполагая, что молекулы взаимодействуют на расстоянии. Однако при малых радиусах взаимодействия газ будет сохранять все свойства идеального. Без предположения о взаимодействии на расстоянии понятия классической теории рассеяния, например, дифференциальное сечение рассеяния, имеют абстрактный характер, не допускающий геометрической интерпретации.

щадку в плоскости, перпендикулярной направлению u . Пусть вектор u направлен по оси x . Количество молекул, пролетающих с данной относительной скоростью через площадку $dydz$ за время dt , равно

$$f_1 u dt dy dz dv_1 ,$$

а плотность потока

$$I = \frac{f_1 u dt dy dz dv_1}{dy dz dt} = f_1 u dv_1 .$$

Количество молекул с начальными скоростями v_1 , отклоненных в единицу времени в интервал углов $\vartheta \div \vartheta + d\vartheta$ в результате рассеяния на одном силовом центре (молекуле со скоростью v в системе отсчета, где она неподвижна), пропорционально плотности потока и элементу телесного угла $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$ (области пространственных направлений, лежащих между поверхностями круговых конусов с углами раствора ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, см. рис. 8.1.2):

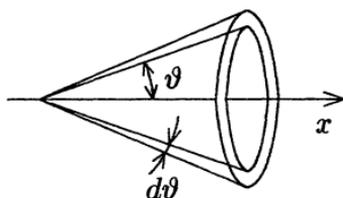


Рис. 8.1.2

$$dN(u, \vartheta) = \sigma(u, \vartheta) I d\Omega = \sigma(u, \vartheta) f_1 u dv_1 d\Omega . \quad (8.12)$$

Коэффициент пропорциональности

$$\sigma(u, \vartheta) = \frac{1}{I} \frac{dN(u, \vartheta)}{d\Omega}$$

называется *дифференциальным сечением рассеяния*. Легко убедиться, что он имеет размерность площади и зависит от относительной скорости сталкивающихся молекул и прицельного параметра (через угол отклонения ϑ). Конкретный вид функции $\sigma(u, \vartheta)$ определяется зависимостью силы взаимодействия от расстояния между молекулами.

Обратим внимание, что понятие "количество молекул, столкнувшихся в единицу времени с одной молекулой со скоростью v ", имеет условный характер,

поскольку в результате столкновения эта скорость изменяется. Более точно было бы называть данное число средней частотой столкновений, понимая под этим величину, обратную среднему времени между столкновениями молекулы со скоростью \mathbf{v} и молекулы со скоростью \mathbf{v}_1 . Усреднение нужно проводить по ансамблю с заданным диапазоном скоростей, отбирая из возможных столкновений такие, в которых молекулы со скоростью, близкой к \mathbf{v} , сталкиваются только с молекулами, имеющими скорости, близкие к \mathbf{v}_1 . Величину $dN(u, \vartheta)$ в (8.12) также нужно понимать как среднюю по ансамблю столкновений с заданными скоростями.

Для нахождения общего числа столкновений молекул из элемента объема μ -пространства $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ нужно выражение (8.12) проинтегрировать по всем возможным значениям \mathbf{v}_1 и всем углам отклонения и умножить на количество молекул в рассматриваемом объеме, равное $f d\mathbf{r}d\mathbf{v}$. С другой стороны, это число будет равно количеству молекул из $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$, изменивших за единичный промежуток времени свою скорость в результате столкновений (ушедших из $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ в единицу времени):

$$\beta d\mathbf{r}d\mathbf{v} = f d\mathbf{r}d\mathbf{v} \iiint_{-\infty}^{\infty} \int f_1 \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega. \quad (8.13)$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \beta &= f \iiint_{-\infty}^{\infty} \int f_1 \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega = \\ &= \iiint_{-\infty}^{\infty} \int f f_1 \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Рассмотрим теперь столкновения молекул со скоростями \mathbf{v}' и \mathbf{v}'_1 (из объемов $d\mathbf{v}'$ и $d\mathbf{v}'_1$ соответственно). Количество молекул со скоростями \mathbf{v}'_1 , отклоненных в единицу времени в результате столкновений с одной молекулой со скоростью \mathbf{v}' в телесный угол $d\Omega$ (в системе отсчета, в которой $\mathbf{v}' = 0$), находится аналогично (8.12):

$$dN(u', \vartheta) = \sigma(u', \vartheta) f'_1 u' d\mathbf{v}'_1 d\Omega,$$

где $u' = |\mathbf{u}'| = |\mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'|$ — относительная скорость сталкивающихся молекул. Общее количество столкновений молекул из объема $d\mathbf{r}d\mathbf{v}'$ с молекулами из объема $d\mathbf{r}d\mathbf{v}'_1$, в результате которых в системе отсчета $\mathbf{v}' = 0$ молекулы со скоростями \mathbf{v}'_1 рассеиваются в $d\Omega$, равно

$$f' d\mathbf{r}d\mathbf{v}' dN(u', \vartheta) = d\mathbf{r}d\mathbf{v}' \sigma(u', \vartheta) f' f'_1 u' d\mathbf{v}'_1 d\Omega. \quad (8.15)$$

Для того, чтобы после таких столкновений появлялись молекулы со скоростями \mathbf{v} (в объеме $d\mathbf{v}$), необходимо и достаточно выполнение следующих условий.

1. Относительная скорость сталкивающихся молекул u' должна быть равна относительной скорости u , входящей в (8.14). В самом деле, приравняем квадраты модулей правой и левой части (8.10):

$$v^2 + v_1^2 + 2\mathbf{v}\mathbf{v}_1 = v'^2 + v_1'^2 + 2\mathbf{v}'\mathbf{v}'_1.$$

Отсюда, учитывая (8.11), получаем

$$\mathbf{v}\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}'\mathbf{v}'_1$$

и далее

$$v^2 + v_1^2 - 2\mathbf{v}\mathbf{v}_1 = v'^2 + v_1'^2 - 2\mathbf{v}'\mathbf{v}'_1,$$

что и означает

$$u' = u. \quad (8.16)$$

Данное условие обеспечивает выполнение законов сохранения (8.10–8.11) для столкновений типа $\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1$.

2. Согласно теореме Лиувилля, для ансамбля столкновений $\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1$ (с определенным значением прицельного параметра и, следовательно, угла отклонения), имеем

$$d\mathbf{r}d\mathbf{p}'d\mathbf{r}d\mathbf{p}'_1 = d\mathbf{r}d\mathbf{p}d\mathbf{r}d\mathbf{p}_1,$$

откуда, учитывая, что $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, $\mathbf{p}_1 = m\mathbf{v}_1$ и т. д., получаем

$$d\mathbf{v}'d\mathbf{v}'_1 = d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1. \quad (8.17)$$

Проводя в (8.15) замену $d\mathbf{v}'d\mathbf{v}'_1$ на $d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1$, $u' \rightarrow u$ и считая функции f' и f'_1 зависящими от \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 и ϑ (через

\mathbf{v}' и \mathbf{v}'_1), мы находим количество молекул со скоростями \mathbf{v} в объеме $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$, появившихся в результате столкновений в единицу времени, при фиксированном значении скорости второй молекулы после столкновения (\mathbf{v}_1 в объеме $d\mathbf{v}_1$) и фиксированном угле отклонения от направления скорости до столкновения (в телесном угле $d\Omega$ для системы отсчета $\mathbf{v}' = 0$). Для нахождения полного количества всевозможных столкновений в единицу времени, в результате которых одна из молекул приобретает скорость, близкую к \mathbf{v} (в объеме $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$), нужно провести интегрирование по всем возможным значениям скоростей второй молекулы \mathbf{v}_1 и углов отклонения:

$$\alpha d\mathbf{r}d\mathbf{v} = d\mathbf{r}d\mathbf{v} \iiint_{-\infty}^{\infty} \int f' f'_1 \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega. \quad (8.18)$$

Скорость увеличения количества молекул в интересующем нас элементе объема μ -пространства за счет столкновений, отнесенная к единице объема, таким образом, равна

$$\alpha = \iiint_{-\infty}^{\infty} \int f' f'_1 \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega. \quad (8.19)$$

Объединяя (8.14) и (8.19), находим интеграл столкновений (8.9):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \alpha - \beta = \iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega, \quad (8.20)$$

Теперь мы можем в (8.3) в явном виде выразить дрейфовый член (8.7) и член (интеграл) столкновений (8.20):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = \\ = -\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Полученное уравнение называется *кинетическим уравнением Больцмана*. Оно описывает изменение во времени одночастичной функции распределения идеальных газов в результате дрейфа молекул и парных столкновений между ними.

В общем виде кинетическое уравнение Больцмана (нелинейное интегро-дифференциальное уравнение) не решается. В отдельных частных случаях его решение возможно, кроме того, (8.21) может использоваться для анализа готовых решений, полученных из каких-либо других соображений.

Из уравнения (8.21), в частности, следует, что стационарное состояние газа ($\partial f / \partial t = 0$) не всегда является равновесным, поскольку может достигаться за счет компенсации дрейфового члена и интеграла столкновений:

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega .$$

Равновесие наступает только в том случае, когда правая и левая части последнего равенства по отдельности обращаются в нуль.

8.2. Распределение Максвелла—Больцмана

Используя кинетическое уравнение Больцмана, можно представить условия равновесия одноатомного идеального газа в виде

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0 , \quad (8.22)$$

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega = 0 . \quad (8.23)$$

При отсутствии внешних сил ($\mathbf{F} = 0$) из (8.22) получаем

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0 .$$

Для произвольного значения скорости \mathbf{v} данное равенство может выполняться только при

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0, \quad f = f(\mathbf{v}), \quad (8.24)$$

что означает равномерность распределения молекул в объеме системы.

Условие (8.23) выполняется при

$$f' f'_1 = f f_1. \quad (8.25)$$

Данное равенство называют *принципом гетального равновесия*. Оно означает, что равенство притока и оттока молекул в фазовом объеме $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ за счет столкновений должно выполняться не только интегрально (за счет всех возможных столкновений), но и по отдельности, за счет каждого типа столкновений $d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1 \overleftrightarrow{d\mathbf{v}'d\mathbf{v}'_1}$, для которых выполнены законы сохранения (8.10–8.11) и теорема Лиувилля (8.17). Можно показать (это будет сделано в следующем параграфе), что (8.25) является не только достаточным, но и необходимым условием равновесия.

Приравняем логарифмы правой и левой частей (8.25):

$$\ln f' + \ln f'_1 = \ln f + \ln f_1. \quad (8.26)$$

Это условие будет справедливо вместе с (8.10–8.11), если

$$\begin{aligned} \ln f' + \alpha v'^2 + \mathbf{a}\mathbf{v}' + \ln f'_1 + \alpha v_1'^2 + \mathbf{a}\mathbf{v}'_1 = \\ = \ln f + \alpha v^2 + \mathbf{a}\mathbf{v} + \ln f_1 + \alpha v_1^2 + \mathbf{a}\mathbf{v}_1, \end{aligned}$$

где α и \mathbf{a} – неопределенные множители.

В таком виде условие равновесия должно выполняться для независимых \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}' и \mathbf{v}'_1 , а это возможно только если каждая из групп слагаемых, зависящих от одной из скоростей, имеет постоянное значение, которое, очевидно, должно быть одинаковым для всех групп. В частности

$$\ln f + \alpha v^2 + \mathbf{a}\mathbf{v} = C, \quad (8.27)$$

откуда

$$f(\mathbf{v}) = A e^{-\alpha v^2 - \mathbf{a}\mathbf{v}} = A_1 e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}, \quad (8.28)$$

$$\alpha v^2 + \mathbf{a} \mathbf{v} = \alpha \left(v^2 + \frac{\mathbf{a}}{\alpha} \mathbf{v} + v_0^2 \right) - \alpha v_0^2 = \alpha (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 - \alpha v_0^2,$$

где $\mathbf{a}/\alpha = -2\mathbf{v}_0$.

Средняя скорость для распределения (8.28) равна

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{v}} &= \frac{\iiint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{v} e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v}}{\iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v}} = \frac{\iiint_{-\infty}^{\infty} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v}}{\iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v}} + \\ &+ \frac{\mathbf{v}_0 \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v}}{\iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v}} = \mathbf{v}_0, \end{aligned}$$

так как

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_0) e^{-\alpha(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} d\mathbf{v} = 0$$

(сводится к сумме интегралов типа $\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$ — интеграл от нечетной функции по симметричному промежутку).

Для газа, покоящегося как целое, $\mathbf{v}_0 = 0$, и тогда (8.28) принимает вид распределения Максвелла:

$$f(\mathbf{v}) = A e^{-\alpha v^2}. \quad (8.29)$$

Постоянная A находится из условия нормировки (8.1):

$$A \iiint_V \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2} d\mathbf{r} d\mathbf{v} = N,$$

откуда

$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2}, \quad (8.30)$$

где использовано значение интеграла Пуассона (2.31).

Для определения α вычислим среднюю энергию газа:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{m}{2} A \iiint_V \iiint_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-\alpha v^2} d\mathbf{r} dv = \\ &= \frac{3m}{4} AV \frac{\pi^{3/2}}{\alpha^{5/2}} = \frac{3mN}{4\alpha}\end{aligned}\quad (8.31)$$

(см. Приложение 1). Учитывая связь внутренней энергии одноатомного идеального газа с температурой: $\bar{E} = 3NkT/2$ (см. (3.32)), находим

$$\alpha = \frac{m}{2kT} . \quad (8.32)$$

Подставив (8.30) и (8.32) в (8.29), окончательно получим

$$f(\mathbf{v}) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} . \quad (8.33)$$

Здесь мы представили квадрат скорости в виде суммы квадратов ее составляющих по осям прямоугольной системы координат, чтобы подчеркнуть, что $f(\mathbf{v})$ является распределением, в котором учитывается направление скорости, как и должно быть в соответствии с определением, данным в начале настоящей главы.

Теперь рассмотрим газ, на молекулы которого действуют внешние силы:

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial \epsilon_{\text{пот}}}{\partial \mathbf{r}} , \quad (8.34)$$

где $\epsilon_{\text{пот}} = \epsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия – одинаковая для всех молекул функция их координат.

Равновесную функцию распределения для данного случая можно представить в виде (8.29), считая величину A функцией координат:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = A(\mathbf{r}) e^{-\alpha v^2} . \quad (8.35)$$

В самом деле, условие (8.25) (и, следовательно, (8.23)) при этом будет выполнено, так как множитель, зависящий

от координат, будет общим для функций f , f_1 , f' и f'_1 , а функция $A(\mathbf{r})$ определится из уравнения (8.22).

Подставляя (8.35) в (8.22), с учетом (8.34) получим

$$\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{2\alpha}{m} A(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{пот}}}{\partial \mathbf{r}}, \quad (8.36)$$

где учтено, что

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}} e^{-\alpha v^2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -2\alpha A(\mathbf{r}) \mathbf{v} e^{-\alpha v^2}.$$

Решение (8.36) будем искать в виде

$$A(\mathbf{r}) = e^{\lambda \varepsilon_{\text{пот}}}. \quad (8.37)$$

При этом

$$\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}} = \lambda \frac{\partial \varepsilon_{\text{пот}}}{\partial \mathbf{r}} e^{\lambda \varepsilon_{\text{пот}}} = -\frac{2\alpha}{m} A(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{пот}}}{\partial \mathbf{r}},$$

откуда с учетом (8.32) находим

$$\lambda = -\frac{2\alpha}{m} = -\frac{1}{kT}. \quad (8.38)$$

Поскольку уравнение (8.36) является линейным, решение (8.37) нужно еще домножить на константу C , определяемую из условия нормировки.

Подставляя (8.38) в (8.37) и (8.37) в (8.35), находим равновесную функцию распределения одноатомного идеального газа во внешнем потенциальном поле:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = C e^{-\varepsilon_{\text{пот}}(\mathbf{r})/kT} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT}, \quad (8.39)$$

которая совпадает с уже известным нам распределением Максвелла—Больцмана (5.3, 8.2).

Таким образом, мы убедились, что рассмотренные ранее равновесные функции распределения идеального газа являются решениями кинетического уравнения Больцмана для случая полного равновесия.

Добавим лишь, что равновесные распределения по координатам и по скоростям могут достигаться независимо друг от друга. Для этого в одном случае должно быть выполнено условие (8.22), в другом — условие

(8.23), в то время как второе из условий может не выполняться, то есть система не будет находиться в состоянии полного равновесия ($\partial f / \partial t \neq 0$). Это означает, что времена релаксации для распределений по координатам и скоростям могут отличаться.

■ 8.3. H-теорема

Докажем знаменитую *H*-теорему Больцмана, позволившую впервые на молекулярном уровне сделать попытку теоретического объяснения необратимости кинетических процессов в замкнутой системе (1872 г.).

Рассмотрим одноатомный идеальный газ с равномерным распределением молекул в объеме V ($\partial f / \partial \mathbf{r} = 0$), являющийся замкнутой системой ($\mathbf{F} = 0$). При этом газ в общем случае описывается неравновесной функцией распределения по скоростям $f(\mathbf{v}, t)$, и кинетическое уравнение Больцмана имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v}_1 d\Omega . \quad (8.40)$$

Интеграл от функции распределения по всему пространству скоростей, в соответствии с условием нормировки (8.1), равен концентрации молекул:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \frac{N}{V} = n , \quad (8.41)$$

которая в рассматриваемых условиях является постоянной величиной.

Введем функцию

$$H(t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t) d\mathbf{v} . \quad (8.42)$$

Утверждение *H*-теоремы заключается в том, что функция $H(t)$ (8.42) является монотонной: с течением времени она либо убывает, либо остается постоянной.

Производная $H(t)$ равна

$$\frac{dH}{dt} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \ln f + \frac{\partial f}{\partial t} \right) d\mathbf{v} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial t} \ln f d\mathbf{v}, \quad (8.43)$$

поскольку, с учетом (8.41),

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{v} = \frac{d}{dt} \iiint_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \frac{dn}{dt} = 0.$$

Подставим (8.40) в (8.43):

$$\frac{dH}{dt} = - \iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f f_1 - f' f'_1) \ln f \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\Omega. \quad (8.44)$$

Проведем следующие перестановки переменных.

1. $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$; $\mathbf{v}' \leftrightarrow \mathbf{v}'_1$. При этом в (8.44) $(f f_1 - f' f'_1)$ и $d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1$ не изменяются, модуль относительной скорости $u = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}| = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ и зависящее от него дифференциальное сечение рассеяния $\sigma(u, \vartheta)$ также остаются прежними, функция $\ln f$ заменяется на $\ln f_1$. В результате получаем

$$\frac{dH}{dt} = - \iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f f_1 - f' f'_1) \ln f_1 \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\Omega. \quad (8.45)$$

Проведенная замена соответствует перестановке местами сталкивающихся молекул.

2. $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}'$; $\mathbf{v}_1 \leftrightarrow \mathbf{v}'_1$. В этом случае под интегралом произведение $\sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1$ остается неизменным в соответствии с (8.16) и (8.17), комбинация $(f f_1 - f' f'_1)$ изменяет знак, и $\ln f$ заменяется на $\ln f'$:

$$\frac{dH}{dt} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f f_1 - f' f'_1) \ln f' \sigma(u, \vartheta) u d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 d\Omega. \quad (8.46)$$

Данное преобразование соответствует замене столкновения $\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 \rightarrow \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1$ на обратное столкновение $\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1 \rightarrow \mathbf{v}, \mathbf{v}_1$.

3. $\mathbf{v} \rightleftharpoons \mathbf{v}'_1; \mathbf{v}_1 \rightleftharpoons \mathbf{v}'$. При этом произведение $\sigma(u, \vartheta) u dv dv_1$, как и в двух предыдущих случаях, остается постоянным, комбинация $(f f_1 - f' f'_1)$ изменяет знак (по отношению к (8.44)), и $\ln f$ заменяется на $\ln f'_1$:

$$\frac{dH}{dt} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \iiint_{-\infty}^{\infty} \int (f f_1 - f' f'_1) \ln f'_1 \sigma(u, \vartheta) u dv dv_1 d\Omega . \quad (8.47)$$

В данном случае прямое столкновение заменено на обратное и проведена перестановка сталкивающихся молекул.

Складывая уравнения (8.44–8.47), получим

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int (f f_1 - f' f'_1) (\ln f f_1 - \ln f' f'_1) \sigma(u, \vartheta) u dv dv_1 d\Omega \quad (8.48)$$

(интегрирование, проводимое так же, как в (8.44–8.47), для краткости обозначено одним знаком интеграла). Произведение $(f f_1 - f' f'_1) (\ln f f_1 - \ln f' f'_1)$ представляет собой функцию типа $(x - y) (\ln x - \ln y)$. Поскольку логарифм – монотонно возрастающая функция, данное произведение не может быть отрицательным. Величины $\sigma(u, \vartheta)$ и u по определению являются положительными. Это означает, что

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 , \quad (8.49)$$

причем равенство возможно только при

$$f f_1 = f' f'_1 , \quad (8.50)$$

так как выражение под интегралом не может быть отрицательным и, следовательно, нулевой результат получается только, если оно равно нулю во всей области

интегрирования. Данное равенство совпадает с условием детального равновесия (8.25).

Таким образом, мы доказали, что H -функция неравновесной системы в результате столкновений монотонно убывает до тех пор, пока не будет достигнуто состояние, в котором справедливо условие (8.25, 8.50). Это означает, что равновесное состояние системы ($\partial H/\partial t = 0$) возможно только при детальном равновесии.

H -функция идеального газа (8.42) однозначно связана с его энтропией. Установим эту связь, исходя из определения энтропии (3.18):

$$S = -k \int_{\Gamma} \rho(q, p) \ln \rho(q, p) d\Gamma . \quad (8.51)$$

Рассмотрим элемент фазового объема $d\Gamma$ одноатомного газа, построенный на приращениях dr, dv :

$$d\Gamma = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{j=1}^{3N} dq_j dp_j = \left(\frac{m}{h}\right)^{3N} \prod_{i=1}^N dx_i dv_i , \quad (8.52)$$

где m – масса молекул, h – постоянная Планка. Вероятность нахождения изображающей точки системы в данном объеме, очевидно, равна

$$\rho(q, p) d\Gamma = \prod_{i=1}^N \frac{f_i}{N} dx_i dv_i , \quad (8.53)$$

где f_i – одинаковые для всех молекул функции (индекс указывает, что аргументами функции являются координаты и скорости i -й молекулы). Из (8.52–8.53) находим

$$\rho(q, p) = \left(\frac{h^3}{Nm^3}\right)^N \prod_{i=1}^N f_i .$$

Произведение $\rho(q, p) \ln \rho(q, p) d\Gamma$, выраженное через функцию f и приращения dr, dv , принимает вид

$$\begin{aligned} \rho(q, p) \ln \rho(q, p) d\Gamma &= \prod_{j=1}^N \frac{f_j}{N} d\mathbf{r}_j d\mathbf{v}_j \sum_{i=1}^N \left[\ln f_i - \ln \left(\frac{Nm^3}{h^3} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{N^N} \sum_{i=1}^N \left[\prod_{j \neq i} f_j d\mathbf{r}_j d\mathbf{v}_j f_i \ln f_i d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i - \right. \\ &\quad \left. - \ln \left(\frac{Nm^3}{h^3} \right) \prod_{j=1}^N f_j d\mathbf{r}_j d\mathbf{v}_j \right]. \end{aligned}$$

Подставляя данное выражение в (8.51), получаем

$$\begin{aligned} S &= -\frac{k}{N^N} \sum_{i=1}^N \left[\prod_{j \neq i} \int f_j d\mathbf{r}_j d\mathbf{v}_j \int f_i \ln f_i d\mathbf{r}_i d\mathbf{v}_i - \right. \\ &\quad \left. - \ln \left(\frac{Nm^3}{h^3} \right) \prod_{j=1}^N \int f_j d\mathbf{r}_j d\mathbf{v}_j \right], \quad (8.54) \end{aligned}$$

где интегрирование ведется по всему объему, занимаемому газом, и по всему пространству скоростей. Принимая во внимание условие нормировки (8.1) и определение H -функции (8.42):

$$\int f d\mathbf{r} d\mathbf{v} = N \quad \text{и} \quad \int f \ln f d\mathbf{r} d\mathbf{v} = VH(t),$$

легко привести (8.54) к виду

$$S = -kVH(t) + kN \ln \left(\frac{Nm^3}{h^3} \right). \quad (8.55)$$

Неравенство (8.49) с учетом (8.55) равносильно

$$\frac{dS}{dt} \geq 0, \quad (8.56)$$

то есть прямым следствием H -теоремы является необратимое монотонное увеличение энтропии идеального газа в процессе установления равновесного

распределения по скоростям за счет столкновений молекул.

По поводу полученных нами результатов необходимо сделать следующие замечания.

1. При выводе кинетического уравнения Больцмана (8.21) и доказательстве *H*-теоремы мы использовали модель механической системы, в которой должны быть справедливы классические уравнения движения. Однако конечный результат наших рассуждений противоречит основам классической механики.

Действительно, с динамической точки зрения прямой и обратный процессы в любой механической системе должны быть равноправны. Вспомним парадокс обратимости Лошмидта (см. параграф 3.3): при обращении в произвольный момент времени t_0 направлений скоростей всех молекул ($\mathbf{v}_{oi} \rightarrow -\mathbf{v}_{oi}$) система в моменты $t_0 - \tau$ и $t_0 + \tau$ будет иметь одинаковые конфигурации и значения скоростей, отличающиеся только противоположным направлением, то есть после обращения скоростей система будет последовательно проходить через микросостояния, эквивалентные микросостояниям до обращения. Это явно не соответствует выводу о необратимости изменения $H(t)$ (или $S(t)$) при стремлении газа к равновесному состоянию.

Данное противоречие является следствием предположения, сделанного в параграфе 8.1, о статистическом характере движения молекул, то есть о независимости их скоростей и случайности столкновений. Замена принципа механического детерминизма, согласно которому каждое микросостояние системы является единственно возможным следствием любого из предшествующих микросостояний, на статистический подход неправомерна в рамках классической механики.

Напомним также (см. параграф 3.3), что только в рамках статистического метода введение априорных вероятностей и функций распределения позволяет последовательно сформировать представление о макросостоянии, функциями которого, в частности, являются энтропия и $H(t)$ (8.42). Поэтому с динамических позиций о неравенствах (8.49) и (8.56), описывающих необрати-

мые процессы перехода к равновесию, нельзя говорить уже потому, что теряют смысл входящие в них функции.

Иными словами, синтез законов классической механики в применении к элементарным актам движения и взаимодействия молекул со статистическим методом описания процессов, происходящих в большой системе, означает создание модели, отличающейся от модели классической системы, в которой действуют только законы динамики, и появление новых результатов, необъяснимых с точки зрения классической механики, является в данной модели закономерным.

2. Закон возрастания энтропии справедлив с точностью до флуктуаций, в то время как убывание $H(t)$ и, следовательно, увеличение энтропии, согласно H -теореме, является строго монотонным. Последнее обстоятельство объясняется тем, что мы используем "сглаженную" функцию распределения, то есть, величина $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ имеет смысл количества молекул в объеме μ -пространства $d\mathbf{r} d\mathbf{v}$, усредненного по ансамблю тождественных систем¹. Если рассматривать реальную систему как случайно выбранный элемент такого ансамбля, то количество молекул в выделенном объеме μ -пространства для нее может отклоняться от средней величины, задаваемой функцией $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, и на монотонную зависимость $H(t)$ и $S(t)$ будут накладываться флуктуации.

¹ Такой "сглаженный" характер имеют все функции распределения, описывающие плотности вероятности состояний одной частицы, так как только в этом случае частица или система, содержащая небольшое количество частиц, может рассматриваться как статистическая система (см. также параграф 5.1).

■ Приложение 1

В задачах статистической физики часто приходится вычислять интегралы типа

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx \quad (\text{П1.1})$$

и

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx, \quad (\text{П1.2})$$

где n – целое число. Эти интегралы соответствующими заменами переменных могут быть сведены к *гамма-функции*

$$\Gamma(y) = \int_0^{\infty} x^{y-1} e^{-x} dx \quad (\text{П1.3})$$

от целого или полуцелого аргумента.

Гамма-функцию целых и полуцелых аргументов можно выразить через значения

$$\Gamma(1) = 1 \quad \text{и} \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (\text{П1.4})$$

при помощи рекуррентного соотношения:

$$\Gamma(y + 1) = y\Gamma(y). \quad (\text{П1.5})$$

В частности, для целого аргумента, как следует из (П1.4–П1.5), гамма-функция равна

$$\Gamma(n) = (n - 1)! . \quad (\text{П1.6})$$

Приведем еще два способа вычисления интегралов (П1.1–П1.2). Для этого вначале возьмем интегралы:

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha}, \quad (\text{П1.7})$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \quad (\text{П1.8})$$

и

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (\text{П1.9})$$

Первые два интеграла (П1.7–П1.8) вычисляются элементарно, путем замен переменных: в одном случае $y = -\alpha x$, в другом — $y = -\alpha x^2$. Значение интеграла (П1.9), называемого *интегралом Пуассона*, находится следующим образом.

Напишем интеграл Пуассона дважды, используя в качестве переменных интегрирования x и y :

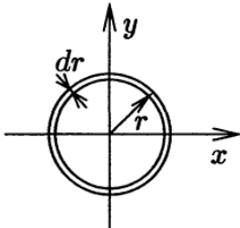


Рис. П1.1

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx,$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy$$

и перемножим эти выражения:

$$I^2 = \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy = \iint e^{-\alpha r^2} d\sigma, \quad (\text{П1.10})$$

где двойной интеграл можно рассматривать как интеграл по плоскости, в которой x и y являются декартовыми координатами, а $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ — расстояние от начала координат до элементарной площадки $d\sigma$. Поскольку функция под интегралом зависит только от r , в качестве площадки $d\sigma$ вместо прямоугольника $dx dy$

можно взять бесконечно тонкое кольцо радиуса r , толщиной dr с центром в начале координат: $d\sigma = 2\pi r dr$ (см. рис. П1.1). Тогда (П1.10) становится однократным интегралом типа (П1.8):

$$I^2 = 2\pi \int_0^{\infty} r e^{-\alpha r^2} dr = \frac{\pi}{\alpha},$$

откуда и следует (П1.9).

В интегралах (П1.1–П1.2) степень n может быть понижена путем интегрирования по частям:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = -\frac{1}{\alpha} \int_0^{\infty} x^n de^{-\alpha x} = -\frac{1}{\alpha} \left\{ x^n e^{-\alpha x} \Big|_0^{\infty} - n \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-\alpha x} dx \right\} = \frac{n}{\alpha} \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-\alpha x} dx,$$

и

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} x^{n-1} de^{-\alpha x^2} = -\frac{1}{2\alpha} \left\{ x^{n-1} e^{-\alpha x^2} \Big|_0^{\infty} - (n-1) \int_0^{\infty} x^{n-2} e^{-\alpha x^2} dx \right\} = \frac{n-1}{2\alpha} \int_0^{\infty} x^{n-2} e^{-\alpha x^2} dx,$$

так как, очевидно,

$$x^n e^{-\alpha x} \Big|_0^{\infty} = 0 \quad \text{и} \quad x^{n-1} e^{-\alpha x^2} \Big|_0^{\infty} = 0.$$

Проводя интегрирование по частям необходимое количество раз, интеграл (П1.1) сведем к (П1.7)

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^n} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}, \quad (\text{П1.11})$$

интеграл (П1.2) при нечетном $n = 2k + 1$ – к (П1.8)

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^{2k+1} e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{(2k)!!}{(2\alpha)^k} \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \\ &= \frac{(2k)!!}{(2\alpha)^{k+1}} = \frac{k!}{2\alpha^{k+1}}, \end{aligned} \quad (\text{П1.12})$$

а при четном $n = 2k - k$ (П1.9)

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^{2k} e^{-\alpha x^2} dx &= \frac{(2k-1)!!}{(2\alpha)^k} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}(2k-1)!!}{2^{k+1} \alpha^{k+1/2}}, \end{aligned} \quad (\text{П1.13})$$

где $(2k)!! = 2^k k!$ – произведение всех четных чисел от 2 до $2k$, $(2k-1)!!$ – произведение всех нечетных чисел от 1 до $2k-1$ (при $k=0$ $(2k)!!$ и $(2k-1)!!$ полагаются равными единице).

Еще один способ вычисления интегралов (П1.1–П1.2) основан на дифференцировании (П1.7–П1.9) по параметру α . Например, для (П1.7)

$$\frac{d}{d\alpha} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = - \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} dx = \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{\alpha} \right) = -\frac{1}{\alpha^2},$$

$$\frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x} dx = \frac{d^2}{d\alpha^2} \left(\frac{1}{\alpha} \right) = \frac{2}{\alpha^3}$$

и т. д.

Дифференцируя равенство (П1.8) по α , можно получить значения интегралов типа (П1.2) для любых нечетных n , а при дифференцировании (П1.9) – для любых четных n .

Интегралы типа (П1.2) могут вычисляться в интервале от $-\infty$ до ∞ . При этом для нечетных n они обращаются в нуль, а для четных n будут вдвое больше соответствующих интегралов по промежутку от 0 до ∞ ,

так как в первом случае функция под интегралом будет нечетной, а во втором – четной.

Иногда возникает необходимость вычисления интегралов типа (П1.1–П1.2) в пределах: от 0 до a , от a до ∞ или от a до b (a и b – конечные числа). В этих случаях нужно понижать степень n путем интегрирования по частям (внеинтегральные члены при этом не обращаются в нуль) вплоть до получения подинтегральных функций типа (П1.7–П1.9), после чего интегралы типа (П1.7–П1.8) берутся явно и результат выражается в элементарных функциях, а интеграл типа (П1.9) в зависимости от пределов интегрирования можно представить в виде комбинаций интеграла Пуассона и так называемой *функции ошибок*:

$$\operatorname{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a e^{-x^2} dx, \quad (\text{П1.14})$$

значения которой можно найти в виде таблиц, представленных в справочниках, или рассчитать численными методами на компьютере.

■ Приложение 2

Для получения формулы (6.29) преобразуем искомый интеграл таким образом, чтобы в подинтегральную функцию входила производная $\partial f_F / \partial \varepsilon$:

$$\int_0^{\infty} \frac{dG}{d\varepsilon} f_F(\varepsilon) d\varepsilon = f_F G \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} G(\varepsilon) \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (\text{П2.1})$$

Поскольку предельные значения f_F равны: 1 при $\varepsilon \rightarrow 0$ и 0 при $\varepsilon \rightarrow \infty$,

$$f_F G \Big|_0^{\infty} = -G(0). \quad (\text{П2.2})$$

Функцию $G(\varepsilon)$ разложим в степенной ряд в окрестности точки $\varepsilon = \mu^1$:

$$G(\varepsilon) = G(\mu) + \left(\frac{dG}{d\varepsilon}\right)_{\mu}(\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2G}{d\varepsilon^2}\right)_{\mu}(\varepsilon - \mu)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3G}{d\varepsilon^3}\right)_{\mu}(\varepsilon - \mu)^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4G}{d\varepsilon^4}\right)_{\mu}(\varepsilon - \mu)^4 + \dots \quad (\text{П2.3})$$

Если теперь ввести переменную $x = \varepsilon - \mu$, то интеграл в правой части (П2.1) можно брать в пределах от $-\infty$ до ∞ :

$$\int_0^{\infty} G(\varepsilon) \frac{\partial f_F}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} G \frac{\partial f_F}{\partial x} dx, \quad (\text{П2.4})$$

поскольку функция, стоящая под интегралом, быстро уменьшается с ростом абсолютной величины аргумента и ее значение за пределами узкого интервала $|x| \lesssim \Theta \ll \mu$ становится пренебрежимо малым (см. рис. 6.5.1). Ряд (П2.3) после замены переменной принимает вид

$$G = G(\mu) + \left(\frac{dG}{d\varepsilon}\right)_{\mu}x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2G}{d\varepsilon^2}\right)_{\mu}x^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3G}{d\varepsilon^3}\right)_{\mu}x^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4G}{d\varepsilon^4}\right)_{\mu}x^4 + \dots \quad (\text{П2.5})$$

Дифференцируя функцию Ферми $f_F = (e^{x/\Theta} + 1)^{-1}$ по переменной x , получаем

$$-\frac{\partial f_F}{\partial x} = \frac{e^{x/\Theta}}{\Theta \left(e^{x/\Theta} + 1\right)^2}.$$

Легко убедиться, что при замене $x \rightarrow -x$ производная $\partial f_F / \partial x$ не меняется, то есть является четной функцией. Поэтому при подстановке (П2.5) в интеграл (П2.4)

¹ Индекс μ в (П2.3) и последующих выражениях обозначает, что значения производных берутся в точке $\varepsilon = \mu$

ненулевой вклад дадут только члены ряда с четными степенями x :

$$\int_{-\infty}^{\infty} G \frac{\partial f_F}{\partial x} dx \approx G(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f_F}{\partial x} dx + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 G}{d\varepsilon^2} \right)_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{\partial f_F}{\partial x} dx + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4 G}{d\varepsilon^4} \right)_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \frac{\partial f_F}{\partial x} dx . \quad (\text{П2.6})$$

Интеграл в первом слагаемом находится легко:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f_F}{\partial x} dx = f_F(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} = \frac{1}{e^{x/\Theta} + 1} \Big|_{-\infty}^{\infty} = -1 . \quad (\text{П2.7})$$

Интегралы во втором и третьем слагаемых преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \frac{\partial f_F}{\partial x} dx &= \\ &= 2 \int_0^{\infty} x^{2n} \frac{\partial f_F}{\partial x} dx = 2x^{2n} f_F \Big|_0^{\infty} - 4n \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{e^{x/\Theta} + 1} dx = \\ &= -4n \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{e^{x/\Theta} + 1} dx , \quad (\text{П2.8}) \end{aligned}$$

так как $x^{2n} f_F \Big|_0^{\infty} = 0$. Представим функцию $\left(e^{x/\Theta} + 1 \right)^{-1}$ в виде ряда

$$\frac{1}{e^{x/\Theta} + 1} = \frac{e^{-x/\Theta}}{1 + e^{-x/\Theta}} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{-(k+1)x/\Theta} , \quad (\text{П2.9})$$

где использован известный ряд

$$\frac{1}{1+z} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k z^k$$

для $|z| < 1$. Подставляя (П2.9) в интеграл в правой части (П2.8), получаем

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{e^{x/\Theta} + 1} dx &= \int_0^{\infty} x^{2n-1} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{-(k+1)x/\Theta} dx = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \int_0^{\infty} x^{2n-1} e^{-(k+1)x/\Theta} dx. \end{aligned}$$

Учитывая далее, что

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

(см. (П1.11)), приходим к результату

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{e^{x/\Theta} + 1} dx = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\Theta^{2n} (2n-1)!}{(k+1)^{2n}}. \quad (\text{П2.10})$$

В нашем случае для $n = 1$ имеем

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\Theta^2}{(k+1)^2} &= \\ &= \Theta^2 \left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \right) = \frac{\pi^2 \Theta^2}{12}, \end{aligned} \quad (\text{П2.11})$$

для $n = 2$ —

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{6\Theta^4}{(k+1)^4} &= \\ &= 6\Theta^4 \left(1 - \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} - \frac{1}{4^4} + \dots \right) = \frac{7\pi^4 \Theta^4}{120}, \end{aligned} \quad (\text{П2.12})$$

где использованы представления чисел Бернулли в виде рядов

$$B_1 = \frac{1}{6} = \frac{2}{\pi^2} \left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \right),$$

$$B_2 = \frac{1}{30} = \frac{24}{7\pi^4} \left(1 - \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} - \frac{1}{4^4} + \dots \right).$$

Подставляя полученные результаты (П2.10–П2.12) сначала в (П2.8), а затем (П2.7–П2.8) в (П2.6), окончательно получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} G \frac{\partial f_F}{\partial x} dx \approx -G(\mu) - \frac{\pi^2 \Theta^2}{6} \left(\frac{d^2 G}{d\varepsilon^2} \right)_{\mu} - \frac{7\pi^4 \Theta^4}{360} \left(\frac{d^4 G}{d\varepsilon^4} \right)_{\mu},$$

что при подстановке в (П2.1) с учетом (П2.4) и (П2.2) дает искомый результат (6.29):

$$\int_0^{\infty} \frac{dG}{d\varepsilon} f_F(\varepsilon) d\varepsilon \approx G(\mu) - G(0) + \frac{\pi^2 \Theta^2}{6} \left(\frac{d^2 G}{d\varepsilon^2} \right)_{\mu} + \frac{7\pi^4 \Theta^4}{360} \left(\frac{d^4 G}{d\varepsilon^4} \right)_{\mu}.$$

■ Приложение 3

Интеграл типа

$$I(a) = \int_0^{\infty} \frac{x^a}{e^x - 1} dx \quad (\text{ПЗ.1})$$

вычисляется аналогично (П2.8). Используя степенной ряд

$$\frac{1}{1-z} = \sum_{k=0}^{\infty} z^k \quad (|z| < 1),$$

представляем (ПЗ.1) в виде

$$I(a) = \int_0^{\infty} \frac{x^a e^{-x} dx}{1 - e^{-x}} = \int_0^{\infty} x^a e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} e^{-kx} dx = \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^a e^{-kx} dx.$$

Отсюда для целых $a = n$, учитывая (П1.11), получаем

$$I(n) = n! \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{n+1}} = n! \zeta(n+1), \quad (\text{П3.2})$$

где $\zeta(p)$ – дзета-функция Римана:

$$\zeta(p) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^p}. \quad (\text{П3.3})$$

В частности

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(3) \approx 1,202, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(5) \approx 1,037,$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \approx 1,341$$

и т. д. (значения дзета-функции можно найти в справочниках или вычислить по формуле (П3.3) численно). Подставляя эти значения в (П3.2), находим

$$I(1) = \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad I(2) = 2\zeta(3) \approx 2,404,$$

$$I(3) = 6\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15}, \quad I(4) = 24\zeta(5) \approx 24,888.$$

Для полуцелых $a = (2n-1)/2$ нужно провести замену $y = \sqrt{x}$, тогда, используя (П1.13), получим

$$\begin{aligned} I\left(\frac{2n-1}{2}\right) &= 2 \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} y^{2n} e^{-ky^2} dy = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}(2n-1)!!}{2^n} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{n+1/2}} = \\ &= \frac{\sqrt{\pi}(2n-1)!!}{2^n} \zeta\left(n + \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (\text{П3.4})$$

Нам потребуются интегралы

$$I\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 1,306\sqrt{\pi}$$

и

$$I\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,006\sqrt{\pi}.$$

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. V: Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976.
2. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973.
3. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. II: Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука, 1990.
4. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
5. Леонтович М.А. Введение в термодинамику / Статистическая физика. М.: Наука, 1983.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Краткий курс теоретической физики. Книга 2: Квантовая механика. М.: Наука, 1972.

Алфавитный указатель

- Абсолютная термодинамическая температурная шкала, 89, 148
Абсолютно черное тело, 112, 252
Абсолютный нуль температуры, 89, 152, 154
Авогадро число (постоянная), 5, 106, 190, 273
Аддитивность энергии, 29
Адиабатические системы, 91
Адиабатическое размагничивание, 152
Априорная вероятность, 18, 39, 60, 80
Барометрическая формула, 94, 189
Бозе
 газы, 229
 конденсация, 243
 функция, 234
Бозе–Эйнштейна распределение, 231
Бозоны, 195, 228
Больцман Л., 8, 78
Больцмана
 H-теорема, 79, 292
 кинетическое уравнение, 79, 287
 постоянная, 69, 89, 190, 273
 принцип, 83, 259
 распределение
 квантовое, 196
 классическое, 187
Большое каноническое распределение, 50, 159
Броуновское движение, 269
Ван-дер-Ваальса
 уравнение состояния
 калорическое, 111, 212
 термическое, 110, 147, 178, 211
Вероятность
 в квантовой статистике, 42
 в классической статистике, 14
 макросостояния, 83
Вечный двигатель
 второго рода, 123
 первого рода, 120
Вина
 закон смещения, 254
 формула, 254
Внешние параметры, 9, 28
Внутренние параметры, 84
Внутренняя энергия, 103
Время релаксации, 26
Второе начало термодинамики, 98
Вырожденные квантовые газы, 231
Гамильтона
 оператор, 11, 39, 41
 уравнения, 9
 функция (гамильтониан), 9
Гамма-функция, 299
Гаусса распределение, 161, 261
Гельмгольц Г., 8
Гиббс Дж. У., 8, 15
Гиббса
 каноническое распределение, 46
 правило фаз, 168
 термодинамический потенциал, 134
Давление, 91, 103
Дальтона закон, 94, 203
Детальное равновесие, 288
Детандер, 151
Джоуль Дж., 8, 143
Джоуля–Томсона
 процесс (эффekt), 143
 дифференциальный, 146
 интегральный, 149
Дзета-функция, 308
Динамические переменные, 11
Дирака δ -функция, 45
Длина волны де-Бройля, 237
Дросселирование газа, 144
Закон
 Дальтона, 94, 203
 Кюри, 193

- Паскаля, 91
 Стефана—Больцмана, 113, 255
 возрастания энтропии, 37,
 78, 296
 смещения Вина, 254
 соответственных
 состояний, 184
- Идеальный газ, 63
 вырожденный, 195
 квантовый, 193
 классический, 186
 многоатомный, 200
 одноатомный, 186, 198
- Излучение абсолютно черного
 тела, 252
- Изотермический коэффициент
 сжимаемости, 174
- Интеграл
 Пуассона, 55
 состояний, 47
 столкновений, 281
- Интенсивные параметры, 89, 93
- Калорическое уравнение, 105, 146
- Канонические переменные, 11
- Каноническое распределение
 Гиббса
 квантовое, 49
 классическое, 46
- Капица П. Л., 151
- Каратеодори К., 8
- Карно С., 7, 123
- Квазизамкнутые подсистемы, 27
- Квазистатический процесс, 29, 85
- Квантовое состояние, 11
- Квантовые флуктуации, 260
- Кинетика, 9
- Кинетическое уравнение
 Больцмана, 79, 287
- Клапейрон Б., 8
- Клапейрона—Клаузиуса формула,
 175
- Клаузиус Р., 8, 78
- Клаузиуса неравенство, 101
- Клода метод, 151
- Конфигурационное пространство,
 11
- Конфигурационный интеграл, 204
- Коэффициент теплового
 расширения, 146, 174
- Кривая равновесия фаз, 166
- Критерий вырождения, 236
- Критическая точка, 176, 257
- Критические параметры, 183
- Ланжевена функция, 193
- Линде машина, 151
- Лиувилля теорема, 22, 37, 41
- Лошмидта
 парадокс обратимости, 80
- Магнитокалорический эффект, 152
- Майер Р., 7
- Майера соотношение, 114
- Макропараметры, 12
- Макросостояние, 12, 80
- Максвелл Дж. К., 8
- Максвелла
 правило, 180
 распределение, 54, 187, 289
 соотношение, 137, 146
- Максвелла—Больцмана
 распределение, 187, 278, 291
- Матрица плотности, 39
- Метастабильные состояния, 173,
 180
- Механический эквивалент тепла,
 96
- Микроканоническое
 распределение, 45
- Микросостояние
 квантовой системы, 11
 классической системы, 10,
 80
- Модуль распределения
 Гиббса, 46
- Начала термодинамики
 второе, 98
 первое, 96
 третье, 153
- Неполное равновесие, 29
- Нернста тепловая теорема, 153
- Нечувствительность энтропии, 72
- Обменное взаимодействие, 194,
 227
- Обратимые и необратимые
 процессы, 84
- Опалесценция, 257
- Опыты Перрена, 7, 190, 273
- Основное термодинамическое
 тождество, 93
- Парадокс
 возврата Цермело, 80
 обратимости Лошмидта, 80
- Параметры макросостояния, 12
- Паскаля закон, 91
- Первое начало термодинамики, 96
- Перрен Ж., 7, 270
- Перрена опыты, 7, 190, 273
- Планка
 постоянная, 14, 73, 254
 формула, 253
- Плотность состояний, 44, 235
- Подвижность, 270
- Постоянная
 Больцмана, 69, 89, 190, 273
 Планка, 14, 73, 254
 Стефана—Больцмана, 255

- Правило
 Максвелла, 180
 рычага, 181
 фаз Гиббса, 168
- Приведенные параметры, 184
- Принцип
 Больцмана, 83, 259
 Паули, 195, 228
 детального равновесия, 288
- Пространство импульсов, 11
- Процесс
 адиабатический, 117, 119
 изобарный, 119
 изотермический, 119
 изохорный, 119
 квазистатический, 29, 85
 обратимый, 84
 политропический, 117
- Пуанкаре теорема возврата, 80
- Пуассона
 интеграл, 55
 скобки, 11, 21
- Работа
 внешняя, 95
 полезная, 97
- Равновероятность
 микросостояний с одинаковой энергией, 35, 37, 43, 45
- Равновесное излучение, 111, 252
- Равновесные состояния, 25
- Распределение
 Бозе—Эйнштейна, 231
 Больцмана
 квантовое, 196
 классическое, 187
 Гаусса, 161, 261
 Максвелла, 54, 187, 289
 Максвелла—Больцмана, 187, 278, 291
 Ферми—Дирака, 230
- Рассеяние атмосферы, 191
- Рэлея—Джинса формула, 254
- Свободная энергия, 47, 103, 133
- Скрытая теплота перехода, 172
- Смешанное состояние, 40
- Смолуховский М., 257, 270
- Соотношения
 Майера, 114
 Максвелла, 137, 146
 Эйнштейна, 276
 неопределенностей
 Гейзенберга, 12, 39
- Статистическая
 матрица, 41
 независимость, 27, 48
 сумма, 49
 термодинамика, 9, 68
 физика, 6, 8
- Статистический
 ансамбль, 15, 39
 вес, 49
 макросостояния, 72
 и динамический методы в физике, 5
 интеграл, 47
 оператор, 41
- Статистическое
 (термодинамическое)
 равновесие, 8, 25
- Стефана—Больцмана
 закон, 113, 255
 постоянная, 255
- Температура, 88, 103
 абсолютная, 89
 вырождения, 236
 инверсии, 144
 статистическая, 46, 89
 характеристическая, 217
- Теорема
 Н-теорема Больцмана, 79, 292
 Карно, 124
 Лиувилля, 22, 37, 41
 Нерста, 153
 возврата Пуанкаре, 80
 о равномерном
 распределении энергии по степеням свободы, 53, 213
- Тепло, 95
- Тепловая смерть Вселенной, 81
- Теплоемкость, 100
 при постоянном давлении, 100
 при постоянном объеме, 100
- Термодинамика, 7
 статистическая, 68
 феноменологическая
 (аксиоматическая), 7, 68
- Термодинамическая вероятность, 83
- Термодинамические
 неравенства, 142
 потенциалы
 $E, F, W, \Phi, 135$
 Ω -потенциал, 158, 248
 степени свободы, 93, 97
- Термостат, 60
- Томсон В. (лорд Кельвин), 8, 143
- Тройная точка, 167
- Турбодетандер Капицы, 152
- Ультрафиолетовая катастрофа, 254
- Уравнение
 Гиббса—Гельмгольца, 134
 Шредингера, 12, 41
 калорическое, 105, 146
 кинетическое уравнение
 Больцмана, 287

- Уравнение состояния, 104
калорическое, 104
идеального газа, 107, 199
реального газа, 111, 212
термическое, 104
идеального газа, 106, 147,
199, 202
реального газа, 110, 147,
211
- Фазовая
скорость, 20
точка, 10
траектория, 10
- Фазовое пространство, 10
- Фазовые
переменные, 11
переходы, 171
второго рода, 174
первого рода, 171
- Фазовый объем, 14
- Ферми
газы, 229
функция, 234
энергия, 238
- Ферми—Дирака
распределение, 230
- Фермионы, 194, 228
- Флуктуации, 13, 256, 262, 265
относительные, 32, 268
средние квадратичные, 32,
268
- Формула
Вина, 254
Клапейрона—Клаузиуса, 175
Планка, 253
Рэлея—Джинса, 254
Эйнштейна, 259
Эйнштейна—Смолуховского,
273
барометрическая, 94, 189
- Фотоны, 250
- Функция
Бозе, 234
Ферми, 234
гамма-функция, 299
дзета-функция, 308
микросостояния, 11
процесса, 97
распределения
квантовая, 43
классическая, 15
состояния, 13
- Характеристические
переменные, 133
температуры, 217
функции, 47, 104, 131
- Химический потенциал, 156
- Цермело
парадокс возврата, 80
- Цикл, 98
Дизеля, 128
Карно, 124
Отто, 128
- Числа
Бернулли, 306
заполнения, 194, 229
- Чистое состояние, 40
- Шредингера
уравнение, 12, 41
- Эйнштейн А., 257, 270
- Эйнштейна
соотношение, 276
формула, 259
- Эйнштейна—Смолуховского
формула, 273
- Электронный газ, 236
- Энергия Ферми, 238
- Энтальпия, 134
- Энтропия, 98, 103, 295
- Эргодическая
гипотеза, 18, 37
поверхность, 35
проблема, 18, 39

Оглавление

Предисловие	3
Глава I. Основные понятия статистической физики	5
1.1. Системы с большим числом частиц	5
1.2. Микро- и макросостояния	9
1.3. Вероятность и функция распределения в классической статистике	14
1.4. Теорема Лиувилля	20
1.5. Равновесные и неравновесные макросостояния	25
1.6. Квазизамкнутые подсистемы	26
1.7. Равновероятность микросостояний с одинаковой энергией. Распределение по энергиям	34
1.8. Матрица плотности	38
1.9. Квантовые распределения	42
Глава II. Равновесные статистические распределения	45
2.1. Микроканоническое распределение	45
2.2. Каноническое распределение Гиббса	46
2.3. Следствия из распределения Гиббса для классических систем	50
2.3.1. Независимость распределений по координатам и импульсам	50
2.3.2. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы	51
2.3.3. Распределение Максвелла	53
2.4. Система в термостате	60
Глава III. Статистическая термодинамика	68
3.1. Внутренняя энергия	68
3.2. Энтропия	69
3.3. Закон возрастания энтропии	77
3.4. Обратимые и необратимые процессы	84
3.5. Температура	86
3.6. Давление	90
3.7. Основное термодинамическое тождество	95
3.8. Вывод основного термодинамического тождества из распределения Гиббса	102

3.9. Уравнения состояния	104
3.10. Теплоемкости и энтропия	113
3.11. Политропические процессы	117
3.12. Тепловые машины	120
3.13. Циклы Отто и Дизеля	128
3.14. Характеристические функции	131
3.15. Соотношения Максвелла	136
3.16. Общие условия термодинамического равновесия	137
3.17. Термодинамические неравенства	139
3.18. Эффект Джоуля—Томсона	143
3.19. Теорема Нернста	152
3.20. Зависимость термодинамических функций от числа частиц	156
3.21. Большое каноническое распределение	159

Глава IV. Фазовые переходы **165**

4.1. Условия равновесия фаз	165
4.2. Фазовые переходы	171
4.3. Формула Клапейрона—Клаузиуса	175
4.4. Критическая точка	176
4.5. Изотермы Ван-дер-Ваальса и конденсация газов	178
4.6. Закон соответственных состояний	183

Глава V. Идеальные и реальные газы **186**

5.1. Распределение Больцмана	186
5.2. Статистический интеграл одноатомного идеального газа	197
5.3. Статистическая сумма многоатомного идеального газа	200
5.4. Статистический интеграл реального газа	203
5.5. Теория теплоемкости газов	213
5.5.1. Классическая теория теплоемкости	213
5.5.2. Квантовый подход к оценке энергий внутреннего движения молекул многоатомного газа	214
5.5.3. Квантовая теория теплоемкости	219
5.5.4. Колебательная теплоемкость	221
5.5.5. Вращательная теплоемкость	223
5.5.6. Электронная теплоемкость	225

Глава VI. Вырожденные идеальные газы **227**

6.1. Симметрия волновых функций тождественных частиц	227
6.2. Распределения Ферми и Бозе	229
6.3. Квантование поступательного движения	231
6.4. Плотность квантовых состояний. Критерий вырождения	234
6.5. Вырожденный ферми-газ	237
6.6. Вырожденный бозе-газ. Конденсация	241
6.7. Слабовырожденные газы	244
6.8. Термодинамика вырожденных газов	247
6.9. Статистика равновесного излучения	250

Глава VII. Основы теории флуктуаций	256
7.1. Принцип Больцмана	256
7.2. Распределение Гаусса	260
7.3. Флуктуации основных термодинамических величин	262
7.4. Броуновское движение	269
7.5. Связь между подвижностью и коэффициентом диффузии	275
Глава VIII. Элементы теории неравновесных процессов	277
8.1. Кинетическое уравнение Больцмана	277
8.2. Распределение Максвелла–Больцмана	287
8.3. <i>H</i> -теорема	292
Приложения	299
Приложение 1	299
Приложение 2	303
Приложение 3	307
Список литературы	309
Алфавитный указатель	310

Учебное издание

Московский Сергей Борисович

КУРС СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

Компьютерная верстка автора
Корректор: *М.А. Саплинова*

ООО «Академический Проект»
Изд. лиц. № 04050 от 20.02.01
111399, Москва, ул. Мартеновская, 3.
Санитарно-эпидемиологическое заключение
Департамента государственного
эпидемиологического надзора
№ 77.99.02.953.Д.007176.12.04 от 24.12.2004 г.

Фонд «Мир»
111399, Москва, ул. Мартеновская, 3

*По вопросам приобретения книги
просим обращаться в ООО «Трикта»:
111399, Москва, ул. Мартеновская, 3.
Тел.: (095) 305 3702, 305 6092; факс: 305 6088.
E-mail: aproject@ropnet.ru
www.aproject.ru*

Подписано в печать 18.08.2005 . Формат 84x108/32.
Гарнитура Балтика. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 16,8.
Тираж 2000 экз. Заказ № 4344.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов в ОАО «Дом печати — ВЯТКА».
610033, г. Киров, ул. Московская, 122.

С.Б. Московский

Учебник
для вузов

КУРС СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

