

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

Под общей Редакцией
Л. Д. ЛАНДАУ

ТОМ ВТОРОЙ

ОБЪЕДИНЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО НКТП СССР

Л. ЛАНДАУ и Е. ЛИФШИЦ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1938 ЛЕНИНГРАД

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, Центр, Третьяковский проезд, 1, Главной редакции технико-теоретической литературы ОНТИ.

АННОТАЦИЯ

Эта книга представляет собой попытку современного и систематического изложения статистической физики и термодинамики. В основу изложения положен наиболее простой и общий метод Гиббса. Книга рассчитана как на теоретиков, так и на физиков-экспериментаторов и студентов вузов. Для чтения книги необходимо знание дифференциального и интегрального исчисления, а также основ механики.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди физиков довольно широко распространено заблуждение, что статистическая физика является наименее обоснованной областью теоретической физики. При этом обычно ссылаются на то, что некоторые выводы статистики доказываются не строго математически, и забывают, что и все другие области теоретической физики содержат столь же нестрогие доказательства, что, однако, не рассматривается как признак недостаточной обоснованности этих отделов.

Между тем работами Гиббса статистическая физика, основанная Клаузиусом, Больцманом и Максвеллом, была превращена в логически связную и стройную систему. Гиббс дал общий метод, применимый принципиально ко всем задачам, которые могут быть поставлены перед статистической физикой. К сожалению, метод Гиббса не получил должного распространения. Основной недостаток большинства имеющихся книг по статистической физике и заключается как раз в том, что авторы их, вместо того чтобы положить в основу этот общий метод, приводят последний только между прочим.

Статистика и термодинамика образуют вместе единое целое. Все понятия и величины термодинамики наиболее естественно, просто и строго вытекают из понятий статистики. И уж если даже общие положения термодинамики и могут быть сформулированы без статистики, то их приложение к конкретным случаям требует, во всяком случае, применения статистики.

Мы стремились дать в предлагаемой книге систематическое изложение статистической физики вместе с термодинамикой. В основу положен метод Гиббса. Все конкретные задачи статистики исследованы с помощью общих методов. При доказательствах мы стремились не к математической строгости, которая вообще плохо достижима в теоретической физике, а главным образом к тому, чтобы подчеркнуть взаимную связь различных физических утверждений.

При изложении основ статистики мы намеренно не упоминали так называемой эргодической гипотезы. Для обоснования статистики вообще не требуется никаких дополнительных гипотез, кроме принципов механики. В частности, совершенно не нужна и эргодическая гипотеза. Последнее видно, впрочем, и из самого факта верности статистики. Если бы статистика нуждалась для своего обоснования в дополнительных гипотезах, т. е. в утверждениях, справедливых не для всевозможных механических объектов, то она бы не могла быть верной во всех случаях.

Идеальный газ рассматривается с точки зрения общих методов, как частный случай. Поэтому мы и не излагали метода Больцмана как такового. Этот метод не может быть обоснован сам по себе; в частности,

трудно обосновать введение априорных вероятностей. Больцмановское же выражение для энтропии идеального газа выводится из общих формул метода Гиббса.

При выводе уравнения состояния реального газа мы исходим также из общих формул; применение теоремы вириала только усложняет вопрос.

Мы сознательно не излагаем различных „теорий жидкостей“. Жидкости являются телами, у которых основную роль играет взаимодействие между молекулами. Это взаимодействие всецело зависит от конкретного рода жидкости, и нет никакой возможности вывести какие-либо количественные соотношения, применимые к жидкостям вообще. Имеющиеся формулы такого рода поэтому или оказываются неверными или содержат неопределенные и ненаблюдаемые постоянные в количестве, достаточном для того, чтобы подвести любую не слишком дикую формулу под экспериментальные результаты. По тем же соображениям мы не приводим никаких количественных теорий сильных растворов.

Содержание § 61 и 62 основано на статьях Ландау ¹⁾, § 63 — на статье Вагнера и Шотки ²⁾. В этой же XI главе рассматривается взаимоотношение между твердыми и жидкими телами. Отметим, что по этому поводу часто приходится, к сожалению, встречаться с самыми странными утверждениями, вроде того, что между жидкостями и кристаллами нет никакой принципиальной разницы.

Содержание § 35 основано на весьма интересной, но, к сожалению, не получившей достаточной известности работе Онсагера ³⁾.

В этой книге мы не приводили никаких вещей, связанных с электричеством (например, теории сильных электролитов). Они войдут в другом этом курсе.

Книга рассчитана как на теоретиков, так и на физиков-экспериментаторов и студентов вузов.

Жирным шрифтом отмечены номера наиболее важных формул.

Для чтения книги необходимо умение свободно оперировать дифференциальным и интегральным исчислениями. Кроме того, необходимо знание основ механики, в особенности уравнений Гамильтона. С основными физическими величинами читатель должен быть знаком в объеме общего курса физики.

Л. Ландау.
Е. Лифшиц.

Москва,
февраль 1937 г.

¹⁾ L. Landau, Phys. Z. d. Sow. Union, 8, 113, 1935; 11, 26, 545, 1937.
²⁾ C. Wagner und W. Schottky, Z. f. phys. Chemie, B, 11, 163, 1930.
³⁾ L. Onsager, Phys. Rev., 37, 405, 1931; 38, 2265, 1931.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	5
Глава I. Введение	9
✓ § 1. Понятие вероятности 9 → § 2. Средние 11 → § 3. Статистическая независимость 13.	
Глава II. Статистическое распределение и энтропия	15
§ 4. Постановка задачи 15 — § 5. Теорема Лиувилля. Роль энергии 17 — § 6. Энтропия 22 → § 7. Закон возрастания энтропии 26.	
Глава III. Термодинамические величины	31
✓ § 8. Температура 31 → § 9. Адиабатический процесс 33 — § 10. Давление 35 → § 11. Работа и количество тепла 36 — § 12. Тепловая функция. Теплоемкость 40 → § 13. Стационарный поток 41 → § 14. Термодинамический потенциал и свободная энергия 43 — § 15. Преобразования производных от термодинамических величин 46.	
Глава IV. Распределение Гиббса	49
§ 16. Распределение Гиббса 49 — § 17. Распределение Максвелла 54 → § 18. Столкновения 62 — § 19. Вращающиеся тела 65 — § 20. Идеальный газ во внешнем поле 68.	
Глава V. Вычисление термодинамических величин	70
✓ § 21. Общие формулы 70 → § 22. Идеальный газ 72 — ✓ § 23. Идеальный газ, не находящийся в равновесии 76 — ✓ § 24. Смесь идеальных газов 80 → § 25. Отклонение газов от идеальности 81 → § 26. Формула ван-дер-Ваальса 85 — ✓ § 27. Закон равнораспределения 88 → § 28. Твердые тела 97.	
Глава VI. Флуктуации и термодинамические неравенства	101
✓ § 29. Термодинамические неравенства 101 — § 30. Критическая точка 105 — § 31. Принцип Ле-Шателье-Брауна 107 — § 32. Распределение Гаусса 110 — § 33. Распределение Гаусса для нескольких величин 112 — § 34. Флуктуации термодинамических величин 116 — § 35. Приближение к состоянию равновесия 121.	
Глава VII. Химический потенциал	125
§ 36. Зависимость термодинамических величин от числа частиц 125 — § 37. Равновесие неоднородных систем 127 — § 38. Механическое равновесие 129 — § 39. Распределение Гиббса для систем с переменным числом частиц 133 — § 40. Химический потенциал в распределении Больцмана 138.	

	Стр
Глава VIII. Равновесие фаз	140
§ 41. Условия равновесия фаз 140 — § 42. Формула Клапейрона-Клаузиуса 144 — § 43. Критическая точка 147 — § 44. Газ и жидкость 153.	
Глава IX. Растворы	156
§ 45. Системы с различными частицами 156 — § 46. Слабые растворы 159 — § 47. Осмотическое давление 161 — § 48. Соприкосновение фаз растворителя 162 — § 49. Равновесие по отношению к растворенному веществу 165 — § 50. Выделение тепла и изменение объема при растворении 168 — § 51. Флуктуации и термодинамические неравенства в растворах 171 — § 52. Давление пара над раствором 175 — § 53. Кривые равновесия 177 — § 54. Примеры диаграмм состояния 183 — § 55. Пересечение особых кривых поверхности равновесия 186 — § 56. Газ и жидкость 188	
Глава X. Химические реакции	190
§ 57. Условие химического равновесия 190 — § 58. Закон действующих масс 192 — § 59. Теплота реакции 195.	
Глава XI. Анизотропные тела	197
§ 60. Анизотропные тела 197 — § 61. Точка Кюри 200 — § 62. λ -точка 205 — § 63. Упорядоченные твердые растворы 209.	
Глава XII. Поверхности	211
§ 64. Поверхностное натяжение 211 — § 65. Поверхностное давление 214 — § 66. Образование зародышей 218 — § 67. Адсорбция 222 — § 68. Одномерные системы 224.	
Предметный указатель	225

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Понятие вероятности

Уравнения классической механики дают возможность во многих случаях исследовать движение различных механических систем. Составляя уравнения движения системы в числе, равном числу степеней свободы, и интегрируя их (что всегда возможно — по крайней мере, принципиально), мы можем получить исчерпывающие сведения о движении системы.

Однако, если нам приходится иметь дело с системой, хотя и подчиняющейся законам классической механики, но обладающей весьма большим числом степеней свободы, то при практическом применении методов механики мы сталкиваемся с необходимостью составить и, соответственно, решить весьма большое число дифференциальных уравнений, что представляется практически неосуществимым. Поэтому применение методов механики при исследовании макроскопических тел, состоящих из огромного числа частиц и, соответственно, имеющих огромное число степеней свободы, не имеет смысла. Трудности математической техники становятся здесь столь большими, что их уже можно считать не только практическими, но и принципиальными. Следует подчеркнуть, что если бы даже и можно было проинтегрировать соответствующие уравнения движения, то совершенно невозможно было бы подставить в общее решение начальные условия для скоростей и координат всех частиц, входящих в состав тела, — хотя бы из-за времени и количества бумаги, необходимых для этого.

На первый взгляд из этого можно было бы заключить, что с увеличением числа степеней свободы механической системы должны неизбежно возрастать сложность и запутанность ее свойств и что в поведении макроскопического тела мы практически не сможем найти следов какой-либо закономерности. Однако это не так, и мы увидим в дальнейшем, что при весьма большом числе степеней свободы поведение механических систем обнаруживает закономерности особого типа, которые обусловлены именно этим большим числом степеней свободы. Изучение этих закономерностей является задачей специального отдела теоретической физики, известного под названием *статистической физики*, или, как мы будем говорить для краткости, просто *статистики*. Большое значение этой области теоретической физики обусловлено тем, что в природе мы постоянно встречаемся с телами, поведение которых по

указанным причинам не может быть исчерпывающе описано методами одной лишь механики и подчиняется статистическим закономерностям.

В статистической физике оказывается необходимым ввести ряд понятий, с которыми не приходится иметь дело в механике; основным из этих понятий является понятие вероятности. Выяснением его мы и займемся раньше всего. Рассмотрим некоторую физическую систему (тело), находящуюся в неизменных внешних условиях, которая может, вообще говоря, находиться в различных состояниях и с течением времени переходить из одного состояния в другое. Предположим, что мы производим ряд последовательных измерений, в результате которых мы определяем, в каком состоянии система (тело) находится в момент измерения. Каждому состоянию системы мы можем поставить в соответствие число измерений, при которых система оказалась находящейся в этом состоянии. При увеличении числа произведенных измерений отношение числа наблюдений, обнаруживших, что система находится в некотором данном состоянии, к общему числу наблюдений стремится в некотором данном состоянии, к общему числу наблюдений стремится, в силу стационарности внешних условий, к некоторому пределу. Этот предел называется *вероятностью* данного состояния системы.

Если производить измерения через равные и достаточно малые промежутки времени, то можно считать, что время, в течение которого система находится в данном состоянии, пропорционально числу измерений, обнаруживших это состояние. Мы можем поэтому определить вероятность w_A некоторого состояния A рассматриваемой системы как предел отношения суммарного времени пребывания системы в этом состоянии t_A ко всему времени T , когда T стремится к бесконечности:

$$w_A = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_A}{T}. \quad (1,1)$$

Если имеются два состояния системы A и B с вероятностями, соответственно, w_A и w_B , то можно найти вероятность обоих состояний вместе, т. е. вероятность того, что система находится в одном из этих двух состояний. Очевидно, что время пребывания системы в обоих этих состояниях равно сумме продолжительностей пребывания в каждом из них; отсюда непосредственно вытекает, что вероятность обоих состояний вместе равна сумме вероятностей $w_A + w_B$ (и аналогично для большего числа состояний). Эта простая теорема носит название *теоремы сложения вероятностей*.

Применяя эту теорему ко всем возможным состояниям системы, мы находим, что сумма вероятностей всех состояний должна быть равна единице. Действительно, система всегда находится в каком-нибудь из состояний и общая продолжительность пребывания ее во всех состояниях равна просто общему времени, так что соответствующая вероятность всегда равна единице. Обозначая суммирование по всем возможным состояниям посредством \sum_A , мы можем, таким образом, написать равенство, известное под названием *условия нормировки*:

$$\sum_A w_A = 1. \quad (1,2)$$

Состояние системы определяется, как уже указывалось, совокупностью значений ряда величин. Поэтому вероятность некоторого состояния можно также рассматривать как вероятность того, что эти величины имеют соответствующие значения. Мы можем, однако, интересоваться не всеми величинами, определяющими состояние системы, а только некоторыми из них. Например пусть состояния характеризуются заданием значений двух каких-нибудь величин M и L и w_{ML} есть вероятность определенных значений этих двух величин. В таком случае, для того чтобы найти вероятность значений только одной из этих величин, например L , надо, согласно теореме сложения вероятностей, просуммировать вероятности всех состояний с одним и тем же значением L , но всеми возможными значениями величины M . Это выражается равенством

$$w_L = \sum_M w_{ML}. \quad (1,3)$$

Все сказанное относится к случаю дискретного ряда состояний, но может быть без труда обобщено на случай непрерывного ряда состояний, который обычно и встречается в практике и который имеет место, когда характеризующие систему величины пробегают непрерывный ряд значений. В этом случае следует ввести вероятность $d w(A)$ некоторого интервала dA состояний. Условие нормировки (1,2) напишется при этом виде

$$\int d w(A) = 1, \quad (1,4)$$

где интеграл распространен по всем возможным состояниям системы.

Вероятность $d w(A)$ интервала dA состояний обычно пишут в виде $\rho(A) dA$, где $\rho(A)$ есть, таким образом, как бы вероятность „единичного“ интервала состояний и может быть названа *плотностью вероятности*. Условие нормировки поэтому может быть также написано в виде

$$\int \rho(A) dA = 1. \quad (1,5)$$

§ 2. Средние

Вернемся опять к ряду измерений, производимых над системой, и предположим, что мы при этом измеряем значение некоторой величины M , характеризующей состояние системы. Последовательные измерения будут, вообще говоря, давать различные результаты соответственно изменению состояния системы со временем. Мы назовем *средним значением* величины M сумму всех значений этой величины, полученных при измерениях, деленную на общее число измерений, при неограниченном увеличении последнего. Легко сообразить, что при составлении указанной суммы значение M_A величины M в состоянии A умножится на число измерений, обнаруживших это состояние, и после деления на общее число измерений и перехода к пределу M_A окажется умноженным на вероятность состояния A . Таким образом мы находим, что среднее значение величины M равно сумме значений этой величины в различных

состояниях, умноженных на вероятности этих состояний. Обозначая среднее значение величины M через \bar{M} , мы можем написать

$$\bar{M} = \sum_A M_A \omega_A. \quad (2,1)$$

Совершенно аналогично в случае непрерывного ряда состояний можно написать для среднего значения величины M

$$\bar{M} = \int M(A) d\omega(A).$$

Напомним здесь две весьма простые теоремы, относящиеся к вычислению средних. Если даны две величины M и L , являющиеся функциями состояния системы, и мы построим из них посредством сложения новую величину $M+L$, то среднее значение этой величины на основании (2,1) [совершенно аналогично и в случае формулы (2,2)] равно

$$\overline{M+L} = \sum_A \omega_A (M_A + L_A) = \sum_A \omega_A M_A + \sum_A \omega_A L_A$$

или

$$\overline{M+L} = \bar{M} + \bar{L},$$

т. е. *среднее суммы равно сумме средних.*

Таким же образом, если M есть функция состояния нашей системы, а α — некоторая постоянная величина, то среднее значение величины αM должно быть равно

$$\overline{\alpha M} = \sum_A \omega_A \alpha M_A = \alpha \sum_A \omega_A M_A$$

или

$$\overline{\alpha M} = \alpha \bar{M}. \quad (2,4)$$

При изменении состояния системы со временем величина M принимает значения, более или менее отличающиеся от ее среднего значения \bar{M} . Мы введем теперь величину, характеризующую в среднем ширину этих пределов, между которыми меняется величина M вокруг своего среднего значения. В качестве такой характеристики нельзя взять среднее значение разности $M - \bar{M}$, так как величина M отклоняется от своего среднего значения как в ту, так и в другую сторону, и среднее значение величины $M - \bar{M}$, попеременно то положительной, то отрицательной, окажется, как легко видеть, равным нулю, независимо от того, насколько часто величина M испытывала значительные отклонения от своего среднего значения. В качестве искомой характеристики удобно взять среднее значение квадрата этой разности, т. е. $(M - \bar{M})^2$. Так как величина $(M - \bar{M})^2$ всегда положительна, то ее среднее значение окажется равным нулю лишь в том случае, если она сама всегда равна нулю; другими словами, $(M - \bar{M})^2 = \sum_A \omega_A (M_A - \bar{M})^2$ окажется малым только тогда, когда значительные отклонения M от \bar{M} обладают малой вероятностью, т. е. происходят редко. Обозначая отклонение $M - \bar{M}$ через ΔM , мы

будем иметь на основании (2,3) и (2,1) (помня, что M есть постоянная, не зависящая от состояния системы):

$$\begin{aligned} (\overline{\Delta M})^2 &= \overline{(M - \bar{M})^2} = \overline{M^2 - 2M\bar{M} + \bar{M}^2} = \\ &= \overline{M^2} - 2\bar{M}\bar{M} + \bar{M}^2 = \overline{M^2} - \bar{M}^2. \end{aligned} \quad (2,5)$$

(2,5) Величина $\sqrt{\overline{\Delta M}^2}$ называется *флуктуацией* величины M .

Чем флуктуация величины M меньше сравнительно с \bar{M} (отношение флуктуации к среднему значению называют относительной флуктуацией), тем более ничтожную часть времени система проводит в таких состояниях, в которых отклонение величины M от ее среднего значения составляет заметную часть этого последнего.

§ 3. Статистическая независимость

Будем теперь рассматривать не одну систему, а несколько и при этом будем считать эти системы независимыми друг от друга, т. е. никак не взаимодействующими друг с другом, в том смысле, что состояние, в котором находится одна из систем, никак не влияет на вероятности различных состояний других систем. Такими системами могут быть и отдельные независимые части одной сложной системы.

Пусть A есть некоторое состояние одной системы, обладающее вероятностью ω_A , и пусть B есть некоторое состояние другой системы, независимой от первой, обладающее вероятностью ω_B . Образует мысленно систему, состоящую из обеих систем, и вычислим вероятность такого состояния AB этой системы, при котором первая ее часть, т. е. одна из независимых систем, находится в состоянии A , в то время как другая находится в состоянии B . Если T есть достаточно большой промежуток времени, то в течение этого промежутка первая часть будет находиться в общей сложности в состоянии A в течение времени $\omega_A T$, согласно определению вероятности. Если взять T настолько большим, что $\omega_A T$ есть также большой промежуток времени, то в течение этого промежутка вторая часть будет находиться в состоянии B в продолжение времени $\omega_B \omega_A T$. Отсюда следует, что вероятность состояния AB равна произведению $\omega_A \omega_B$ вероятностей состояний A и B . Это утверждение носит название *теоремы умножения вероятностей* и непосредственно обобщается на большее число независимых систем.

Наоборот, если вероятность для некоторой сложной системы распадается на произведение множителей, каждый из которых зависит только от величин, описывающих только одну из частей системы, то это значит, что эти части независимы и каждый из множителей пропорционален вероятности состояний соответствующей части.

В случае непрерывных рядов состояний пусть будет dA интервал состояний одной из независимых систем, а dB — интервал состояний другой системы. Если $\rho(A) dA$ и $\rho(B) dB$ — вероятности этих интервалов состояний, то вероятность одновременного пребывания обеих систем, соответственно, в интервалах состояний dA и dB будет $\rho(A)\rho(B) dA dB$. Истолковывая $dA dB$ как интервал состояний сложной системы, состоя-

шей из наших обеих систем, мы находим теорему умножения для плотностей вероятности.

Теорема умножения вероятностей позволяет найти среднее значение произведения LM двух функций состояния независимых систем в виде

$$\overline{LM} = \sum_{A,B} \omega_A \omega_B L_A M_B = \sum_A \omega_A L_A \sum_B \omega_B M_B = \bar{L} \bar{M}, \quad (3,1)$$

т. е. среднее произведение независимых величин равно произведению средних значений каждой из них.

Найдем теперь флуктуацию суммы двух независимых величин. Очевидно, $[\Delta(M+L)]^2 = (\Delta M + \Delta L)^2 = (\Delta M)^2 + 2\Delta M \Delta L + (\Delta L)^2$. Так как M и L — независимые величины, то, согласно предыдущему, $\Delta M \Delta L = \overline{\Delta M \Delta L} = 0$, так как $\overline{\Delta M}$ и $\overline{\Delta L}$ равны нулю, как уже указывалось выше, когда речь шла о флуктуациях. Таким образом

$$[\Delta(M+L)]^2 = (\overline{\Delta M})^2 + (\overline{\Delta L})^2 \quad (3,2)$$

и аналогично для большего числа независимых величин.

Предположим, что некоторая рассматриваемая нами система разделена на большое число N одинаковых независимых частей. Пусть, далее, M есть некоторая величина, являющаяся функцией состояния системы и пусть эта величина аддитивна, т. е. ее значение M для всей системы равно сумме ее значений M_i ($i = 1, 2, \dots, N$) для каждой из независимых частей: $M = \sum_{i=1}^N M_i$; согласно (2,3), то же имеет место и для средних значений $\bar{M} = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i$. Найдем теперь флуктуацию этой величины M . Согласно (3,2), можно написать $(\overline{\Delta M})^2 = \sum_{i=1}^N (\overline{\Delta M}_i)^2$. С увеличением числа N независимых частей системы эта сумма растет пропорционально N , т. е. абсолютная флуктуация $\sqrt{(\overline{\Delta M})^2}$ пропорциональна \sqrt{N} . Для того чтобы узнать теперь, как меняется с возрастанием N относительная флуктуация, т. е. отношение $\sqrt{(\overline{\Delta M})^2}$ к \bar{M} , достаточно найти, как меняется с N среднее значение \bar{M} . Очевидно, что \bar{M} растет пропорционально N , так как части, составляющие систему, одинаковы и потому средние значения \bar{M}_i величины M для этих частей тоже одинаковы. Таким образом мы найдем, что относительная флуктуация обратно пропорциональна \sqrt{N} , т. е. быстро уменьшается с увеличением числа частей N . Другими словами, с увеличением числа частей, из которых состоит система, всякая физическая величина, значение которой для всей системы равно сумме значений для ее частей, испытывает все меньшие относительные флуктуации, т. е. может считаться практически постоянной во времени и равной своему среднему значению. Этот вывод будет играть в дальнейшем весьма существенную роль.

ГЛАВА II

СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ЭНТРОПИЯ

§ 4. Постановка задачи

Рассмотрим теперь механическую систему с огромным числом степеней свободы, какой и является всякое реальное макроскопическое тело. Предположим, что система замкнута и не взаимодействует ни с какими другими телами. Выделим мысленно из этой системы некоторую часть, весьма малую по сравнению со всей системой; число степеней свободы этой части не должно быть малым: при достаточно большом числе степеней свободы всей системы число степеней свободы в маленькой части будет все-таки очень большим. Выделенная таким образом часть первоначальной системы есть опять механическая система, но уже отнюдь не замкнутая, а, напротив, испытывающая всевозможные внешние воздействия со стороны остальных частей системы. Благодаря огромному числу степеней свободы этих остальных частей эти взаимодействия будут иметь весьма сложный и запутанный характер. Поэтому и состояние рассматриваемой части системы будет меняться со временем весьма сложным и запутанным образом.

Точное решение задачи о поведении этой относительно малой части системы (или подсистемы) возможно только путем решения задачи механики для всей большой системы, т. е. путем составления и решения всех дифференциальных уравнений движения при данных начальных условиях — задача, как уже отмечалось в § 1, невыполнимая. Но, к счастью, именно тот чрезвычайно сложный ход изменения состояния выделенных нами подсистем, который делает неприменимыми методы механики, дает возможность подойти к решению задачи с другой стороны.

Действительно, в силу чрезвычайной сложности и запутанности внешних воздействий со стороны остальных частей, за достаточно большой промежуток времени выделенная нами подсистема пройдет через все возможные состояния. Вводя вероятность каждого состояния, мы получим какое-то распределение вероятностей, которое мы назовем *статистическим распределением*.

Статистическое распределение данной малой части макроскопической системы не зависит от начального состояния какой-либо другой малой части той же системы, так как влияние этого начального состояния будет в течение достаточно большого промежутка времени совершенно вытеснено влиянием остальных, гораздо более обширных частей макроскопической системы. Оно не зависит также от начального состояния самой выделенной нами малой части, поскольку данная подсистема с течением времени проходит через все возможные состояния и каждое из них может быть выбрано в качестве начального. Это свойство систем с большим числом степеней свободы и дает возможность находить функцию распределения, не решая уравнения механики для этой системы с учетом начальных условий.

Если эта задача решена и статистическое распределение данной малой части макроскопической системы известно, то мы можем вычислить вероятности различных значений любых величин, зависящих от состояния рас-

сма­три­вае­мой под­си­сте­мы. Вы­во­ды из ста­ти­сти­ки име­ют при этом ве­ро­ят­но­ст­ный ха­рак­тер, что, ко­неч­но, свя­за­но с тем, что для их по­лу­че­ния тре­бу­ет­ся знать го­раз­до мень­шее ко­ли­че­ство дан­ных, чем в ме­ха­ни­че­ской за­да­че. Этим ста­ти­сти­ка от­ли­ча­ет­ся от ме­ха­ни­ки (клас­си­че­ской), вы­во­ды ко­то­рой име­ют впол­не од­но­знач­ный ха­рак­тер.

Из § 3, од­на­ко, сле­ду­ет, что от­но­си­тель­ные флюк­ту­а­ции фи­зи­че­ских ве­ли­чин при уве­ли­че­нии раз­ме­ров си­сте­мы бы­стро па­да­ют. Мы мо­жем та­ким об­ра­зом, вы­ска­зать ве­с­ма важ­ное по­ло­же­ние: *в те­че­ние дос­та­точ­но боль­шо­го про­ме­жут­ка вре­ме­ни фи­зи­че­ские ве­ли­чи­ны мак­ро­ско­пи­че­ской си­сте­мы яв­ля­ют­ся прак­ти­че­ски по­сто­ян­ны­ми* (рав­ны­ми сво­им сред­ним зна­че­ни­ям), т. е. срав­ни­тель­но ред­ко ис­пы­ты­ва­ют зна­чи­тель­ные от­кло­не­ния. Дру­ги­ми сло­ва­ми, ве­ро­ят­ность раз­лич­ных со­сто­я­ний си­сте­мы име­ет ре­з­кий ма­кси­мум для со­сто­я­ний, со­от­вет­ст­вую­щих зна­че­ни­ям фи­зи­че­ских ве­ли­чин этой си­сте­мы, рав­ным их сред­ним зна­че­ни­ям. (По­э­то­му мы в даль­ней­шем при упо­треб­ле­нии сред­них не бу­дем пи­сать чер­ту над бук­вой.) Вы­чи­с­ляя сред­ние зна­че­ния тех ве­ли­чин, от­но­си­тель­ные флюк­ту­а­ции ко­то­рых ма­лы, ста­ти­сти­ка де­ла­ет тем са­мым пред­ска­за­ния, оправ­ды­ва­ю­щие­ся с ве­с­ма боль­шой от­но­си­тель­ной точ­но­стью для по­дав­ляю­щей ча­сти лю­бо­го, дос­та­точ­но боль­шо­го про­ме­жут­ка вре­ме­ни. В этом смы­сле пред­ска­за­ния ста­ти­сти­ки при­об­ре­та­ют прак­ти­че­ски оп­ре­де­лен­ный, а не ве­ро­ят­но­ст­ный ха­рак­тер.

Еще в на­ча­ле это­го па­ра­гра­фа упо­ми­на­лось, что вы­де­лен­ные на­ми ча­сти замк­ну­той мак­ро­ско­пи­че­ской си­сте­мы уже не яв­ля­ют­ся са­ми по се­бе замк­ну­ты­ми. На­про­тив, они под­вер­га­ют­ся не­прерыв­но­му воз­дей­ст­вию со сто­ро­ны проч­их ча­стей си­сте­мы; бла­го­да­ря ве­с­ма сло­ж­но­му ха­рак­те­ру этих вза­имод­ей­ст­вий и бу­дет име­ть ме­сто ста­ти­сти­че­ское рас­пре­де­ле­ние. Но бла­го­да­ря то­му, что эти ча­сти, ма­лые по срав­не­нию со всей боль­шой мак­ро­ско­пи­че­ской си­сте­мой, яв­ля­ют­ся все же са­ми по се­бе то­же дос­та­точ­но боль­ши­ми и что они, сле­до­ва­тель­но, об­ра­зуют са­ми по се­бе мак­ро­ско­пи­че­ские те­ла, мы мо­жем в извест­ном смы­сле трак­товать их как ква­зи­замк­ну­тые си­сте­мы, т. е. си­сте­мы, ко­то­рые, по край­ней ме­ре, в те­че­ние ма­лых про­ме­жут­ков вре­ме­ни ве­дут се­бя при­бли­зи­тель­но так же, как и замк­ну­тые си­сте­мы. В са­мом де­ле, вза­имод­ей­ствие вы­де­лен­ной на­ми под­си­сте­мы с ос­та­ль­ны­ми ча­стя­ми, при дос­та­точ­ной ве­ли­чи­не этой под­си­сте­мы, пред­став­ля­ет со­бой по­верх­но­ст­ный эф­фект, т. е. во вза­имод­ей­ст­вии с окру­жаю­щи­ми ча­стя­ми уча­ст­вуют пре­иму­ще­ствен­но те ча­сти­цы вы­де­лен­ной под­си­сте­мы, ко­то­рые на­хо­дятся вбли­зи по­верх­но­сти по­след­ней. На­ря­ду с эти­ми вза­имод­ей­ст­ви­ями су­ще­ст­вуют вза­имод­ей­ст­вия от­дель­ных ча­стиц вы­де­лен­ной под­си­сте­мы друг с дру­гом, ко­то­рые яв­ля­ются уже объ­ем­ным эф­фек­том, так как в нем при­ни­ма­ют уча­стие все ча­сти­цы рас­сма­три­вае­мой под­си­сте­мы. По­сколь­ку объ­ем­ные эф­фекты с уве­ли­че­нием раз­ме­ров рас­тут зна­чи­тель­но бы­стрее по­верх­но­ст­ных, то при дос­та­точ­ной ве­ли­чи­не под­си­сте­мы вза­имод­ей­ствие ее с окру­жаю­щи­ми ча­стя­ми бу­дет ма­ло по срав­не­нию с внут­рен­ни­ми вза­имод­ей­ст­ви­ями. Сле­ду­ет, впро­чем, за­метить, что ква­зи­замк­ну­ты­ми (или, что то же, ква­зи­не­зави­си­мы­ми) мо­гут быть та­кие же ча­сти си­сте­мы, ко­то­рые не ве­ли­ки са­ми по се­бе, но вза­имод­ей­ствие ко­то­рых друг с дру­гом ма­ло, что, соб­ствен­но го­во­ря, и яв­ля­ет­ся ос­нов­ным ус­ло­ви­ем ква­зи­не­зави­си­мо­сти (см., на­при­мер, об иде­аль­ном га­зе в § 16).

Та­ким об­ра­зом *в те­че­ние дос­та­точ­но ма­ло­го про­ме­жут­ка вре­ме­ни вся­кая мак­ро­ско­пи­че­ская си­сте­ма, яв­ляю­щая­ся от­но­си­тель­но ма­ло­ю ча­стью замк­ну­той мак­ро­ско­пи­че­ской си­сте­мы, ве­дет се­бя при­бли­зи­тель­но как замк­ну­тая си­сте­ма, т. е. яв­ля­ет­ся ква­зи­замк­ну­той.*

В этих ус­ло­ви­ях ока­зы­ва­ются прак­ти­че­ски ад­ди­тив­ны­ми все во­об­ще ве­ли­чи­ны, пред­став­ляю­щие для нас фи­зи­че­ский ин­те­рес. Дей­стви­тель­но, по­сколь­ку, на­при­мер, внут­рен­няя энер­гия вы­де­лен­ной на­ми ча­сти, со­глас­но пре­ды­ду­ще­му боль­ше, чем энер­гия вза­имод­ей­ст­вия ее с ос­та­ль­ны­ми ча­стя­ми, то энер­гия всей си­сте­мы мо­жет при­бли­зи­тель­но счи­тать­ся рав­ной сум­ме энер­гий ее ча­стей.

Ес­ли замк­ну­тая мак­ро­ско­пи­че­ская си­сте­ма на­хо­дится в та­ком со­сто­я­нии, в ко­то­ром для каж­дой ее ча­сти, яв­ляю­щей­ся са­мой по се­бе мак­ро­ско­пи­че­ской си­сте­мой, фи­зи­че­ские ве­ли­чи­ны с боль­шой от­но­си­тель­ной точ­но­стью рав­ны сво­им сред­ним зна­че­ни­ям, то го­во­рят, что рас­сма­три­вае­мая замк­ну­тая си­сте­ма на­хо­дится в со­сто­я­нии *ста­ти­сти­че­ско­го рав­но­ве­сия*. Из пре­ды­ду­ще­го вид­но, что ес­ли замк­ну­тая мак­ро­ско­пи­че­ская си­сте­ма на­блю­да­ет­ся в те­че­ние дос­та­точ­но боль­шо­го про­ме­жут­ка вре­ме­ни, то по­дав­ляю­щую ча­сть это­го про­ме­жут­ка она про­водит в со­сто­я­нии ста­ти­сти­че­ско­го рав­но­ве­сия. Ес­ли в ка­кой-ни­будь на­чаль­ный мо­мент вре­ме­ни замк­ну­тая мак­ро­ско­пи­че­ская си­сте­ма не на­хо­дилась в со­сто­я­нии ста­ти­сти­че­ско­го рав­но­ве­сия (на­при­мер, была ис­кус­ствен­но вы­ве­де­на из та­ко­го со­сто­я­ния внеш­ни­ми воз­дей­ст­ви­ями, по­сле че­го была вновь пре­дос­та­вле­на са­мой се­бе, т. е. вновь ста­ла замк­ну­той си­сте­мой), то в даль­ней­шем она обя­за­тель­но пе­ре­идет в со­сто­я­ние ста­ти­сти­че­ско­го рав­но­ве­сия. Про­ме­жут­ок вре­ме­ни, в те­че­ние ко­то­ро­го дол­жен обя­за­тель­но про­изой­ти пе­ре­ход к ста­ти­сти­че­ско­му рав­но­ве­сию, но­сит на­зва­ние *вре­ме­ни релак­са­ции*. Изуче­ние про­цес­сов, свя­зан­ных с этим пе­ре­ходом, со­став­ля­ет пред­мет *ки­не­ти­ки* и не рас­сма­три­ва­ет­ся соб­ствен­но *ста­ти­сти­кой*, изучаю­щей си­сте­мы, на­хо­дя­щие­ся в ста­ти­сти­че­ском рав­но­ве­сии (в этой кни­ге мы бу­дем за­ни­мать­ся толь­ко этой по­след­ней).

§ 5. Теорема Лиувилля. Роль энергии

Пе­ре­ходя те­перь к на­хо­жде­нию и ис­сле­до­ва­нию свойств ста­ти­сти­че­ско­го рас­пре­де­ле­ния мак­ро­ско­пи­че­ских си­сте­м, мы дол­жны пре­жде все­го вве­сти по­ня­тие „фа­зо­во­го про­стран­ства“, ко­то­рым нам при­дет­ся в даль­ней­шем сплошь и ря­дом поль­зо­вать­ся.

Пусть рас­сма­три­вае­мая мак­ро­ско­пи­че­ская ме­ха­ни­че­ская си­сте­ма име­ет n сте­пеней сво­бо­ды. Дру­ги­ми сло­ва­ми, по­ло­же­ние то­чек этой си­сте­мы в про­стран­стве ха­рак­те­ри­зу­ет­ся n ко­ор­ди­на­та­ми, ко­то­рые мы бу­дем обо­зна­чать бук­ва­ми q_i , где ин­декс i про­бе­га­ет зна­че­ния $1, 2, \dots, n$. Тогда со­сто­я­ние этой си­сте­мы в дан­ный мо­мент бу­дет оп­ре­де­лять­ся зна­че­ни­ями в этот же мо­мент n ко­ор­ди­нат q_i и со­от­вет­ст­вую­щих им скоростей \dot{q}_i ; те и дру­гие яв­ля­ются, во­об­ще го­во­ря, функ­ци­ями от вре­ме­ни. В ста­ти­сти­ке при­ня­то поль­зо­вать­ся для ха­рак­те­ри­сти­ки си­сте­мы ее ко­ор­ди­на­та­ми и им­пуль­са­ми p_i , а не скоростями, так как это да­ет ряд ве­с­ма су­ще­ст­вен­ных пре­иму­ществ. Раз­лич­ные со­сто­я­ния си­сте­мы мо­жно ма­те­ма­ти­че­ски пред­став­ить точ­ка­ми в та­ком на­зы­вае­мом *фа­зо­вом про­стран­стве* (яв­ляю­щем­ся, ко­неч­но, чисто ма­те­ма­ти­че­ским по­ня­ти­ем); на ко­ор­ди­на­т­ных

осях этого пространства откладываются значения координат и импульсов данной системы. При этом каждая система должна иметь свое собственное фазовое пространство, число измерений которого равно, очевидно, удвоенному числу степеней свободы этой системы. Всякая точка фазового пространства, соответствующая определенным значениям координат системы q_i и ее импульсов p_i , изображает собой, таким образом, определенное состояние этой системы. С течением времени состояние системы будет, вообще говоря, изменяться и, соответственно, изображающая состояние системы точка фазового пространства (мы будем ниже говорить про «фазовая точка системы») будет описывать в нем некоторую линию, называемую фазовой линией.

Вероятность различных состояний рассматриваемой системы будет таким образом, функцией от координат и импульсов этой системы. Поскольку все координаты и импульсы могут пробегать непрерывный ряд значений, то, следовательно, и состояния системы образуют непрерывный ряд, и мы должны ввести вероятность некоторого интервала состояний, т. е. вероятность того, что координаты и импульсы системы лежат между некоторыми значениями $q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$ и значениями $q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, \dots, p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, \dots, p_n + dp_n$, т. е. в интервале $dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$. Геометрически это можно выразить тем, что мы ищем вероятность нахождения фазовой точки системы в данном элементе «объема» фазового пространства

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n.$$

Следуя § 1, мы будем обозначать эту вероятность как

$$d\omega = \rho(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) d\Gamma,$$

где $\rho(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ [мы будем писать сокращенно $\rho(p, q)$ или даже просто ρ] есть функция от всех координат и импульсов системы и, очевидно, играет роль плотности вероятности для этой системы. Таким образом наша задача будет нахождение функции ρ , т. е. функции распределения для макроскопических систем, находящихся в состоянии статистического равновесия.

Условие нормировки (1,5) напишется, очевидно, теперь в виде $\int \rho(p, q) d\Gamma = 1$, где интеграл распространен по всему фазовому пространству. Если мы имеем некоторую физическую величину $M(p, q)$, являющуюся функцией координат и импульсов данной системы, то ее среднее значение, согласно (2,2), будет

$$\bar{M} = \int M(p, q) \rho(p, q) d\Gamma.$$

Теперь мы можем вернуться к стоящей перед нами задаче о нахождении функции статистического распределения и для этого вновь будем считать, что из некоторой большой макроскопической замкнутой системы выделена часть, малая по сравнению со всей системой, но имеющая все же очень большое число степеней свободы, т. е. сама по себе являющаяся макроскопической системой. Разделим некоторый очень большой промежуток времени на большое число одинаковых промежутков и обозначим

последовательные моменты времени, разделяемые этими промежутками, через t_1, t_2, \dots . В каждый из этих моментов рассматриваемая теперь подсистема изображена в ее фазовом пространстве точкой. Совокупность полученных точек распределится при этом в фазовом пространстве так, что их количество в каждой единице объема последнего, т. е. их плотность, будет пропорционально значению в этом месте функции распределения (плотности вероятности) $\rho(p, q)$ (при этом тем точнее, чем больше весь промежуток времени и чем меньше интервалы между двумя последовательными моментами времени). Можно при этом ввести в рассмотрение совокупность одинаковых систем (столько систем, сколько мы берем моментов времени t_1, t_2, \dots), из которых каждая находится в данный момент времени в одном из состояний, в которых находится наша подсистема в один из моментов времени t_1, t_2, \dots . Другими словами, вместо того чтобы рассматривать состояния одной и той же подсистемы в разные моменты времени, можно рассматривать одновременно совокупность одинаковых систем, находящихся (одновременно) в разных состояниях, фазовые точки которых распределены в фазовом пространстве сообразно функции распределения ρ для нашей подсистемы.

Через некоторый промежуток времени t состояния всех этих одновременно рассматриваемых систем изменятся согласно уравнениям механики, эти новые состояния (которые совпадают с состояниями нашей исходной подсистемы в моменты времени $t_1 + t, t_2 + t, \dots$) изобразятся в фазовом пространстве точками, которые с тем же правом, что и предыдущие, будут распределены с плотностью, пропорциональной той же функции $\rho(p, q)$. Таким образом обе совокупности точек изображаются одной и той же функцией распределения. Это свойство статистического распределения квазизамкнутых систем носит название *свойства стационарности*. Оно, следовательно, означает, что фазовые точки введенной нами совокупности систем (или, что то же, фазовые точки, изображающие одну подсистему в разные моменты времени), передвигаясь с течением времени, всегда остаются распределенными по фазовому пространству так, что в каждом участке последнего плотность фазовых точек постоянна [пропорциональна значению функции $\rho(p, q)$ в этом месте].

Если мы возьмем в фазовом пространстве какой-нибудь системы некоторую область, то каждая точка этой области, изображая собой некоторое состояние системы, с течением времени будет передвигаться по определенной линии соответственно тому, как этого требуют уравнения движения механики для данной системы. Таким образом через некоторый промежуток времени взятая нами область фазового пространства (совокупность точек этой области) перейдет в другую область. Первоначальный «объем» этой области фазового пространства может быть написан как $\int_0^t d\Gamma_0$, где \int обозначает интегрирование по выбранной нами области.

Через промежуток времени dt каждая из точек этой области с координатами $q_{10}, q_{20}, \dots, q_{n0}; p_{10}, p_{20}, \dots, p_{n0}$ перейдет в другую точку с координатами $q_1 = q_{10} + \dot{q}_1 dt, \dots; p_1 = p_{10} + \dot{p}_1 dt, \dots$. Объем новой области, образованной всеми точками, перешедшими сюда из первоначальной области, будет $\int d\Gamma$, где $d\Gamma = dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$ и интеграл распро-

странен по новой области. Но переход от интеграла $\int_{\Gamma_0} d\Gamma_0$ к интегралу $\int_{\Gamma} d\Gamma$ может быть истолкован просто как переход от переменных $q_{10}, \dots, p_{10}, \dots, p_{n0}$ к переменным $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$ и согласно известным правилам преобразования кратных интегралов

$$\int_{\Gamma} d\Gamma = \int_{\Gamma_0} \frac{\partial(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)}{\partial(q_{10}, \dots, q_{n0}, p_{10}, \dots, p_{n0})} d\Gamma_0,$$

где $\frac{\partial(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)}{\partial(q_{10}, \dots, q_{n0}, p_{10}, \dots, p_{n0})}$ есть якобиан¹⁾ преобразования. Докажем теперь, что полная производная этого якобиана по времени, т. е.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)}{\partial(q_{10}, \dots, q_{n0}, p_{10}, \dots, p_{n0})},$$

равна нулю. Отсюда будет следовать, что якобиан всегда равен постоянной, а именно единице, так как он был равен единице в начальном момент времени. При этом мы будем для краткости доказательства считать, что имеются только один импульс p и одна координата q ; доказательство для общего случая совершенно аналогично.

Действительно, согласно формуле (V) сноски можно написать

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} = \frac{\partial(\dot{q}, p)}{\partial(q_0, p_0)} + \frac{\partial(q, \dot{p})}{\partial(q_0, p_0)}$$

(точки над q и p обозначают производные по времени). Первый из этих якобианов можно написать в виде [см. формулы (III) и (IV) сноски]

$\frac{\partial(\dot{q}, p)}{\partial(q_0, p_0)} = \frac{\partial(\dot{q}, p)}{\partial(q, p)} \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} = \frac{\dot{q}}{q} \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)}$ и аналогично второй. Таким образом

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)} = \left(\frac{\dot{p}}{p} + \frac{\dot{q}}{q} \right) \frac{\partial(q, p)}{\partial(q_0, p_0)}.$$

¹⁾ Якобианом $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$ называют детерминант

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

Он обладает следующими очевидными свойствами

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}, \quad (\text{II}) \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial u}{\partial x}.$$

Далее имеют место следующие соотношения

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \cdot \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)},$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial\left(\frac{du}{dt}, v\right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial\left(u, \frac{dv}{dt}\right)}{\partial(x, y)}.$$

также, однако, видеть, что стоящая в скобках сумма равна в точности нулю. Действительно, p и q должны удовлетворять уравнениям Гамильтона $\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}$, $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$, где H есть функция Гамильтона для данной системы. Поэтому

$$\dot{q} \frac{\partial q}{\partial q} = \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} = -\frac{\partial \dot{p}}{\partial p}$$

сумма этих производных равна нулю. Таким образом наше утверждение доказано, и мы получаем замечательную теорему, установленную Лиувиллем:

$$\int_{\Gamma} d\Gamma = \text{const} \quad (5.1)$$

интегрирование относится, конечно, не к определенной неподвижной области фазового пространства, а к той движущейся области, которую занимают точки выбранной первоначально области, т. е. всякий объем фазового пространства при своем движении соответственно изменению состояния системы остается по величине неизменным.

Вернемся теперь опять к той совокупности одинаковых систем, которую мы рассматривали в связи с вопросом о стационарности распределения. Выберем из фазовых точек, изображающих состояния этих систем (т. е. состояния исходной системы в моменты времени t_1, t_2, \dots), те из них, которые находятся в некоторой бесконечно малой области A . Через промежуток времени t все точки области A , передвигаясь вдоль траекторий, согласно уравнениям механики перейдут в точки другой области B . На основании теоремы Лиувилля объемы этих областей равны между собой. Следовательно, плотности точек в них тоже одинаковы и так как плотности обеих систем точек (в области A и в области B) пропорциональны одной и той же функции $\rho(p, q)$, то и значения этой функции в двух точках, лежащих на одной траектории, равны друг другу.

Таким образом мы приходим к весьма существенному заключению, что функция распределения (плотность вероятности) постоянна вдоль фазовых линий, соответствующих движению (т. е. изменению состояния) рассматриваемой системы.

Отсюда непосредственно следует, что ρ может зависеть только от таких величин (функций от координат и импульсов), которые постоянны вдоль траектории, т. е. не меняются при движении. Это — так называемые механические инварианты, или интегралы движения, являющиеся, как известно, первыми интегралами уравнений движения (система, обладающая n степенями свободы, имеет $2n - 1$ различных инвариантов). Можно, следовательно, сказать, что функция статистического распределения (плотность вероятности), являясь функцией механических инвариантов, сама есть интеграл движения.

Благодаря этому оказывается возможным еще значительно сузить число тех величин, от которых может зависеть функция распределения. Для этого рассмотрим, как мы уже неоднократно делали, две макроскопические части системы, малые по сравнению со всей замкнутой системой. Мы видели уже, что такие две части могут рассматриваться как квази-замкнутые, т. е. друг с другом почти не взаимодействующие, так что

они могут считаться независимыми друг от друга. Пусть функции распределения для этих двух подсистем будут соответственно ρ_1 и ρ_2 . Если мы будем теперь рассматривать совокупность этих двух подсистем как одну систему, то функция распределения ρ_{12} для этой составной системы должна быть на основании теоремы умножения для плотностей вероятности (§ 3) равна произведению плотностей вероятности для составляющих ее систем, т. е.

$$\rho_{12} = \rho_1 \rho_2.$$

Отсюда следует, что $\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2$, т. е. логарифм функции распределения есть величина аддитивная: для сложной системы, состоящей из нескольких независимых частей, он равен сумме логарифмов функций распределения для каждой из частей.

Отсюда вытекает, в свою очередь, что логарифм функции распределения является не только интегралом движения, но и аддитивным интегралом движения.

Таким образом мы пришли к следующему, важнейшему для статистики выводу: поведение системы в статистическом смысле всегда определяется значениями аддитивных интегралов движения. Из механики известно, что таких интегралов существует всего семь — энергия, импульс (3 компоненты) и момент импульса (3 компоненты). Эти семь величин и заменяют собой то невообразимое множество, которое требовалось бы при механическом подходе.

Импульс и момент тела связаны с его движением как целого, поступательным и вращательным. Поэтому мы можем предыдущий результат сформулировать и таким образом: статистическое состояние тела, находящегося в заданных внешних условиях и совершающего данное движение, зависит только от его энергии. Благодаря этому энергия приобретает в статистике совершенно исключительную роль. Для того чтобы совершенно исключить из рассмотрения импульс и момент, мы в дальнейшем будем рассматривать тело в системе координат, в которой оно, как целое, покоится.

Если тело не находится в состоянии равновесия, то описание его состояния с помощью внешних условий, энергии и движения как целого недостаточно. Мы можем, однако, поступить следующим образом: разделим тело на такие достаточно малые макроскопические части, которые мы можем считать находящимися в равновесии. Тогда состояния этих подсистем уже будут, по предыдущему, вполне определяться их энергией, расположением и движением как целого. Такое описание системы тела при помощи задания статистических свойств их малых частей мы назовем макроскопическим описанием в отличие от механического описания (т. е. задания координат и импульсов всех частиц тела), которое может быть названо микроскопическим.

§ 6. Энтропия

В конце предыдущего параграфа было указано, что статистические свойства замкнутой системы определяются ее аддитивными интегралами

движения. Другими словами, изменение неаддитивных интегралов движения системы не влияет на ее статистические свойства.

Рассмотрим замкнутую систему. Она находится в каком-то определенном состоянии, характеризуемом определенными значениями всех интегралов движения. Другими словами, плотность вероятности ρ равна нулю для всех точек фазового пространства, кроме соответствующих этим постоянным значениям интегралов движения, для которых согласно теореме Лиувилля $\rho = \text{const}$. Поскольку, однако, значения неаддитивных интегралов не оказывают влияния на статистические свойства системы, мы при описании статистических свойств вправе заменить ρ на функцию, не зависящую от неаддитивных интегралов, т. е. считать, что $\rho = \text{const}$ для всех точек фазового пространства, соответствующих данным постоянным (система замкнута) значениям энергии, импульса и момента, и $\rho = 0$ для всех прочих точек. Другими словами, вероятность нахождения замкнутой системы в различных областях фазового пространства, в которых аддитивные интегралы имеют заданное значение, просто пропорциональна объему $d\Gamma$ этих областей. Таким образом задача нахождения функции распределения для замкнутой системы решена ¹⁾.

Всякая подсистема почти все время проводит в некотором небольшом участке фазового пространства, соответствующем значениям аддитивных интегралов движения, близким к своим средним. Этот участок (для i -й подсистемы) мы обозначим через $\Delta\Gamma_i$; его точное определение будет дано ниже.

Вся система как целое также практически всегда находится в некотором участке своего фазового пространства, точки которого соответствуют таким состояниям всей системы, когда каждая часть находится в своей области $\Delta\Gamma_i$; объем такого участка можно, очевидно, определить как произведение всех областей $\Delta\Gamma_i$, т. е. как

$$\Delta\Gamma = \prod \Delta\Gamma_i. \quad (6.1)$$

Выше было сказано, что для замкнутой системы вероятность нахождения ее в данном объеме фазового пространства пропорциональна величине этого объема. Следовательно, вероятность макроскопического состояния системы пропорциональна соответствующему значению $\Delta\Gamma$.

Свяжем теперь $\Delta\Gamma_i$ с плотностью вероятности ρ . Введем обозначение

$$\ln \rho = u. \quad (6.2)$$

Согласно § 5 u есть аддитивный интеграл движения данной системы. Будем теперь рассматривать вероятность $\rho d\Gamma$ как функцию от u , т. е. введем вероятность различных значений величины u для данной системы, которую мы обозначим $w(u) du$, где $w(u)$ есть плотность вероятности для u . Очевидно, можно написать

$$w(u) du = e^u \frac{d\Gamma}{du} du. \quad (6.3)$$

$\frac{d\Gamma}{du}$ есть производная от фазового объема по u , причем фазовый объем

¹⁾ Такое распределение иногда называют микроканоническим.

рассматривается как функция от u в том смысле, что под объемом Γ понимается та часть фазового пространства, которая содержит все точки последнего, соответствующие значениям u , меньшим и равным данному значению. Другими словами, $d\Gamma$ есть при этом элемент объема фазового пространства, содержащий все точки, соответствующие значениям в данном интервале du .

Физические величины, описывающие систему, почти всегда равны своим средним значениям, т. е. вероятность различных значений этих величин имеет весьма острый максимум для значений, равных их средним. В частности $w(u)$ как функция от u имеет весьма острый максимум для значения u , равного своему среднему значению \bar{u} (см. рис. 1; ширина максимума на этом рисунке, конечно, преувеличена; в действительности он гораздо уже). Далее, $w(u)$ должна очевидно удовлетворять условию нормировки, т. е.

$$\int w(u) du = 1.$$

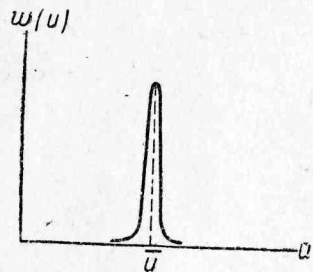


Рис. 1.

Геометрически это значит, что площадь кривой w как функции от u равна единице. Ширину кривой Δu мы определим как ширину прямоугольника, высота которого равна наибольшему значению функции $w(u)$, которое она принимает при $u = \bar{u}$, т. е. равна $w(\bar{u})$, а площадь равна единице, т. е.

$$w(\bar{u}) \Delta u = 1. \quad (6,4)$$

Принимая во внимание определение $w(u)$ (6,3), мы можем, очевидно, написать (6,4) в виде

$$e^{\bar{u}} \frac{d\Gamma}{du} \Delta u = e^{\bar{u}} \Delta \Gamma = 1, \quad (6,5)$$

где $\Delta \Gamma$ есть область фазового пространства, соответствующая интервалу Δu величины u (в указанном выше смысле). Мы назовем величину $\Delta \Gamma$, т. е. „ширину“ статистического распределения, *статистическим весом* состояния. Введенный, таким образом, статистический вес и является более точным определением объема тех участков фазового пространства, о которых шла речь в начале этого параграфа. А именно, фигурировавшие там величины $\Delta \Gamma_i$ и есть статистические веса соответствующих подсистем. Только что приведенные рассуждения относились, конечно, к системам, представляющим собой малые части некоторой замкнутой системы, т. е., как мы говорим, к подсистемам. Мы при этом не писали индекса i у $\Delta \Gamma$ из соображений удобства.

Логарифм статистического веса $\Delta \Gamma$ принято называть *энтропией* σ

$$\sigma = \ln \Delta \Gamma. \quad (6,6)$$

В таком виде это определение применимо к любой малой части замкнутой системы.

Статистический вес представляет собой, очевидно, величину мультипликативную, т. е. для системы, состоящей из нескольких систем, он равен произведению статистических весов для каждой из них. Поэтому энтропия есть *величина аддитивная*. На основании этого мы можем, в частности, определить энтропию σ замкнутой системы как сумму энтропий σ_i всех ее частей. Каждая из σ_i есть согласно (6,6) логарифм статистического веса $\Delta \Gamma_i$ этой части; поэтому

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \ln \Delta \Gamma_i = \ln \Delta \Gamma, \quad (6,7)$$

где $\Delta \Gamma$ — участок фазового пространства замкнутой системы, определенный в начале этого параграфа [см. (6,1)].

Из (6,5) и (6,6) следует, что $\sigma = \ln e^{-\bar{u}} = -\bar{u}$. С другой стороны, то же самое выражение $(-\bar{u})$ равно, очевидно, и $\ln \frac{1}{\rho}$. Поэтому мы можем написать определение энтропии i -й подсистемы в другом виде, а именно

$$\sigma_i = \ln \frac{1}{\rho_i}, \quad (6,8)$$

т. е. мы можем определить энтропию подсистемы, как *среднее значение логарифма ее обратной функции распределения*. Пользуясь определением средних значений, это можно написать и в виде

$$\sigma_i = \int \rho_i \ln \frac{1}{\rho_i} d\Gamma, \quad (6,9)$$

где интеграл распространен по всему фазовому пространству i -й подсистемы. Энтропия всей системы равна

$$\sigma = \sum_i \int \rho_i \ln \frac{1}{\rho_i} d\Gamma_i. \quad (6,10)$$

Необходимо сделать здесь еще одно существенное замечание, касающееся размерности энтропии. Статистический вес, как и всякий объем фазового пространства, будучи произведением n интервалов импульса и столько же координат (если n есть число степеней свободы системы), имеет, очевидно, размерность действия в n -й степени [(эрг.сек) ^{n}]. Энтропия же, следовательно, имеет размерность логарифма n -й степени действия. Это значит, что при изменении единиц действия энтропия изменяется на аддитивную постоянную. Действительно, если изменить единицу действия в a раз, то статистический вес $\Delta \Gamma$ изменится в a^n раз, и в новых единицах будет $\Delta \Gamma' = a^n \Delta \Gamma$, т. е. новое значение энтропии будет

$$\sigma' = \ln \Delta \Gamma' = n \ln a + \ln \Delta \Gamma = n \ln a + \sigma.$$

Поэтому значение энтропии может быть определено только с точностью до аддитивной постоянной, зависящей от выбранных единиц. Величиной, не зависящей от выбора единиц, является, очевидно, разность значений энтропии в двух различных состояниях, т. е. величина изменения энтропии при изменении состояния.

Отметим еще, что квантовая механика показывает, что энтропия можно определить как величину безразмерную, и потому она может быть определена однозначно, а не с точностью до постоянной.

§ 7. Закон возрастания энтропии

Энтропию мы определили как логарифм той области $\Delta\Gamma$ фазового пространства, в которой находится система, пребывающая в данном макроскопическом состоянии. Там же было показано, что для замкнутой системы $\Delta\Gamma$ пропорционально вероятности этого состояния. С другой стороны, по самому определению статистического равновесия макроскопическое состояние, соответствующее полному статистическому равновесию системы, есть состояние, обладающее наибольшей вероятностью. Поэтому для полного статистического равновесия величина $\Delta\Gamma$, а следовательно и $\ln \Delta\Gamma$, максимальна.

Мы приходим, таким образом, к весьма важному результату, который можно сформулировать следующим образом: энтропия замкнутой системы, находящейся в состоянии статистического равновесия, максимальна.

Если мы наблюдаем замкнутую макроскопическую систему в состоянии, в котором ее энтропия отлична от максимальной, то в течение времени релаксации для установления состояния равновесия энтропия обязательно станет максимальной, в то время как нет никаких оснований ожидать, что в течение такого же промежутка времени энтропия из максимальной вновь станет отличной от максимальной. Эти соображения наводят на мысль о том, что энтропия не только стремится к максимуму, но что это возрастание происходит всегда монотонно. В том, что это действительно так, можно убедиться следующим образом.

Рассмотрим замкнутую макроскопическую систему в момент времени t . Если мы разобьем эту систему на относительно малые части, то каждая из них будет иметь свою функцию распределения; распределение i -й части назовем ρ_i . Энтропия σ всей системы в этот момент равна [см. (6,10)]

$$\sigma = \sum_i \overline{\ln \frac{1}{\rho_i}} = \overline{\ln \frac{1}{\prod_i \rho_i}},$$

где суммирование распространено по всем частям системы. Поскольку части системы квазиневазисимы, то можно ввести, как мы уже делали выше, функцию распределения ρ для всей системы, равную произведению всех ρ_i . Тогда

$$\rho = \prod_i \rho_i.$$

Для того чтобы получить функцию распределения в более поздний момент времени t' , надо применить к ρ уравнения механики для движения замкнутой системы; тогда ρ перейдет в момент t' в некоторую функцию ρ' .

Для того чтобы получить вероятность в момент t' только для одной i -й части, надо проинтегрировать $\rho' d\Gamma_1 d\Gamma_2 \dots$ по всем фазовым объемам,

за исключением i -го. Если эту вероятность написать в виде $\rho'_i d\Gamma_i$, то функция распределения ρ'_i для i -й части в момент t' будет, следовательно,

$$\rho'_i = \int \int \dots \int_{i-1} \int_{i+1} \dots \rho' d\Gamma_1 d\Gamma_2 \dots d\Gamma_{i-1} d\Gamma_{i+1} \dots \quad (7,1)$$

(заметьте, что теперь уже ρ' не равно произведению всех ρ'_i). Энтропия в момент времени t' есть $\sigma' = \sum_i \overline{\ln \frac{1}{\rho'_i}}$, где под чертой мы можем понимать умножение на $\rho' d\Gamma_1 d\Gamma_2 \dots$ и интегрирование по всем дифференциалам.

Воспользуемся теперь неравенством $\ln x \leq x - 1$ (1), всегда имеющим место при $x > 0$. Подставим сюда вместо x отношение $\frac{\prod_i \rho'_i}{\rho'}$ [повторяем, что $\rho' \neq \prod_i \rho'_i$, так как ρ'_i определяются из (7,1)]. Это дает

$$\ln \frac{1}{\rho'} - \sum_i \overline{\ln \frac{1}{\rho'_i}} \leq \frac{\prod_i \rho'_i}{\rho'} - 1.$$

Если мы помножим обе стороны этого неравенства на $\rho' d\Gamma_1 d\Gamma_2 \dots$ и проинтегрируем по всем дифференциалам, то правая часть даст нуль, так как $\int \prod_i \rho'_i d\Gamma_1 d\Gamma_2 \dots = \prod_i \int \rho'_i d\Gamma_i = 1$ в силу условий нормировки. Левая

часть дает $\ln \frac{1}{\rho'} - \sum_i \overline{\ln \frac{1}{\rho'_i}}$, т. е.

$$\ln \frac{1}{\rho'} - \sigma' \leq 0.$$

Но как мы видели в § 5, в силу теоремы Лиувилля функция распределения (плотность вероятности) ρ не меняется при движении по законам механики; поэтому величина $\ln \frac{1}{\rho'}$ остается равной величине $\ln \frac{1}{\rho}$, которая есть не что иное, как первоначальная энтропия σ . Таким образом мы получаем

$$\sigma' \geq \sigma. \quad (7,2)$$

Мы доказали, таким образом, закон возрастания энтропии („второе начало термодинамики“; первым началом называют закон сохранения

1) Очевидно, что $\int_1^x \left(\frac{1}{x} - 1\right) dx \leq 0$, так как если $x > 1$, то подынтегральная функция всюду отрицательна, если же $0 < x < 1$, то подынтегральная функция положительна, но верхний предел меньше нижнего. Но $\int_1^x \left(\frac{1}{x} - 1\right) dx = \ln x - (x - 1)$, откуда и вытекает приведенное неравенство.

энергии): если состояние замкнутой системы в некоторый момент времени задано макроскопическим образом, то наиболее вероятным следствием в некоторый другой момент времени будет возрастание энтропии.

Этот закон был открыт уже Клаузиусом (Clausius). Остановимся более подробно на его смысле. Уравнения механики характеризуются симметрией по отношению к замене t на $-t$. Поэтому, если законы механики допускают некоторый процесс, сопровождающийся, например, возрастанием энтропии, то они же должны допускать и прямо противоположный процесс, когда система проходит через те же самые конфигурации в обратном порядке и когда ее энтропия убывает. Казалось бы, что закон возрастания энтропии как будто уничтожает возможность таких обратных процессов. На самом же деле формулировка, которую мы привели выше, несколько не противоречит симметрии по отношению к замене будущего прошедшим, так как в ней говорится только о наиболее вероятном следствии микроскопически определенного состояния.

Это становится еще яснее, если обратить внимание на то, что при доказательстве мы и не пользовались тем, что $t' > t$; таким образом, $\sigma' \gg \sigma$ будет и при $t' < t$. Иными словами, принцип возрастания энтропии означает только то, что если дано некоторое макроскопически описанное состояние (на самом деле соответствующее совокупности весьма многих детально микроскопически определенных состояний механической системы), то из всех микроскопических состояний, удовлетворяющих данному макроскопическому описанию, подавляющее большинство дает в следующие моменты времени возрастание энтропии (или, во всяком случае, ту же самую энтропию). С другой стороны, подавляющее большинство этих же состояний непосредственно произошло из состояний с большей энтропией.

Для лучшего уяснения этой симметрии рассмотрим находящуюся в состоянии полного статистического равновесия систему, замкнутую в течение такого громадного промежутка времени, чтобы за это время она могла испытывать (правда, подавляюще редко) флуктуации, т. е. переходить в состояния, в которых ее энтропия имеет значения, отличные от максимального (которое она имеет при равновесии). При этом флуктуации обнаруживают симметрию по отношению к обоим направлениям времени. Рассмотрим некоторое макроскопически описанное состояние этой системы, соответствующее значению энтропии, отличному от максимального. Из общего числа тех случаев, когда система (испытывая флуктуацию) приходит в это заданное макроскопическое состояние, подавляющее большинство происходит так, что именно в этом состоянии отклонение от статистического равновесия является максимальным. Другими словами, перед тем как система пришла в это состояние, энтропия уменьшалась, а затем сейчас же начинала увеличиваться, т. е. энтропия возрастает в обе стороны, причем совершенно симметрично. Здесь ясна инвариантность по отношению к изменению направления времени. Будем, например, откладывать на диаграмме σ, t энтропию системы как функцию от времени (рис. 2). Сказанное выше означает, что если мы наблюдаем значение σ' энтропии, отличное от максимального значения σ_{\max} , то подавляюще вероятно, что это состояние изобразится точкой типа 1, а не

типа 2. Другими словами, вероятность флуктуации, при которой энтропия уменьшится еще больше, подавляюще мала по сравнению с вероятностью флуктуации, при которой наблюдаемое нами значение энтропии уже является минимальным. Это связано именно с тем, что состояние тем менее вероятно, чем больше в нем отклонение энтропии от ее равновесного значения (состояние 3 на рис. 2 несравненно менее вероятно, чем состояние 1).

Если рассматривать всю вселенную как единую замкнутую систему, подчиняющуюся статистике, то из статистики следует, что мир как целое должен находиться в состоянии статистического равновесия. На деле же является несомненным, что наблюдаемая нами часть вселенной не находится в статистическом равновесии.

Больцман пытался устранить это противоречие „флуктуационной“ гипотезой. А именно, он предположил, что наблюдаемая нами часть вселенной есть не что иное, как некоторая грандиозная флуктуация, чем и объясняется тот факт, что мы получаем впечатление о неподчинении вселенной статистике. То обстоятельство, что нам удалось наблюдать такую колоссальную флуктуацию (в объеме, превосходящем 10^{75} см^3), можно было бы объяснить тем, что как раз осуществление такой флуктуации и является необходимым условием для существования наблюдателя (условия, благоприятствующие биологическому развитию организмов, и пр.). Этот аргумент, однако, ошибочен, так как в колоссальной мере большей вероятностью обладала бы такая флуктуация, при которой существовал бы, например, лишь наблюдатель без приготовленных для него мириадом звезд, и уж во всяком случае для возможности наблюдения вселенной было бы достаточно отклонение от равновесия только в объеме около 10^{55} см^3 (солнце — ближайшая звезда).

Противоречие между действительным поведением вселенной и требованиями статистики, как и всякое противоречие между теорией и хорошо поставленным экспериментом, указывает на неполную применимость теории к исследуемому объекту. В данном случае это означает, что во вселенной существуют процессы, к которым статистика неприменима. Находиться в состоянии статистического равновесия обязана лишь замкнутая система, подчиняющаяся статистике. Но та часть вселенной, которая подчиняется статистике, сама по себе не замкнута; вселенная же как целое замкнута, но не подчиняется статистике.

Если система замкнута в течение промежутка времени, небольшого по сравнению со временем релаксации для установления равновесия, то мы уже не имеем права утверждать, что энтропия системы должна иметь максимальное значение, и закон возрастания энтропии переходит в закон монотонного изменения ее: энтропия изменяется в течение этого промежутка монотонно (точнее — в течение этого промежутка времени подавляюще вероятно монотонное изменение энтропии).

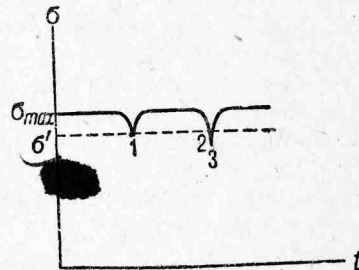


Рис. 2.

Из сказанного можно вывести весьма важное следствие. Если некоторая система находится в течение промежутка времени, небольшого по сравнению со временем релаксации, в состоянии изоляции от внешнего мира, то, согласно сказанному выше, ее энтропия в течение этого промежутка времени изменяется монотонно. То же относится и к другой изолированной (замкнутой) системе, и можно утверждать, что направления времени, в котором увеличивается энтропия одной системы, совпадают с тем направлением, в котором увеличивается энтропия и другой системы. Это вытекает из того, что можно рассматривать совокупность обеих систем как одну систему. Если теперь применить закон монотонного изменения энтропии к этой новой системе, то легко видеть, что направления возрастания энтропии обеих частей не могут быть противоположны. В противном случае всегда можно было бы соединить две такие системы, чтобы сумма их энтропий не возрастала бы монотонно.

Таким образом оба направления времени не эквивалентны. Направление времени, совпадающее с направлением увеличения энтропии любой макроскопической временно замкнутой системы, носит название *будущего*, а обратное ему направление — *прошедшего*. Это и является физическим определением понятия будущего и прошедшего, в то время как определение, вытекающее из понятий „еще не произошло“ и „уже произошло“, основывается на свойствах нашей психологии. Закон монотонного изменения энтропии можно теперь высказать в виде закона монотонного возрастания ее со временем.

Таким образом закон возрастания энтропии мы будем формулировать в следующем виде: *энтропия замкнутой системы не убывает со временем* (увеличивается или остается постоянной). Что касается возможного уменьшения энтропии благодаря флуктуациям, то оно настолько ничтожно вероятно и незначительно, что не может иметь никакого значения.

Понятия будущего и прошедшего совершенно чужды классической механике, для которой оба направления времени абсолютно ничем неотличимы друг от друга. Они чужды и статистике, если мы применяем ее к системе, всегда замкнутой, и появляются только потому, что та часть вселенной, к которой применимы теории, не делающие различия между прошедшим и будущим, не является всегда замкнутой системой.

Таким образом возможны лишь процессы, при которых энтропия замкнутой системы увеличивается или, в предельном случае, остается постоянной. Соответственно этим двум возможностям все процессы, происходящие в замкнутых системах, принято делить на процессы *необратимые* и *обратимые*. Под первыми из них подразумеваются те процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии всей системы. Мы, очевидно, не можем наблюдать в природе процессов, которые являлись бы их повторениями в обратном порядке этих процессов, так как при этом энтропия должна была бы уменьшиться. Поэтому они и называются необратимыми. Напротив, обратимыми называются процессы, при которых энтропия замкнутой системы остается постоянной; эти процессы могут, очевидно, происходить и в обратном направлении.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

§ 8. Температура

Все предыдущее уже достаточно ясно подтверждает то, что макроскопические тела обнаруживают в своем поведении особого рода закономерности — статистические. Соответственно этому макроскопические тела характеризуются целым рядом величин, появляющихся, именно, как результат статистических закономерностей и не имеющих смысла для отдельных частиц (молекул) тела. Такова, например, введенная в § 6 энтропия. Такие величины носят название *термодинамических*. В дальнейшем мы выведем ряд соотношений между различными термодинамическими величинами, которые имеют место независимо от того, к каким, именно, конкретным телам эти величины относятся. Такие соотношения носят название *термодинамических соотношений*.

Рассмотрим опять какую-нибудь замкнутую макроскопическую систему. Предположим, что эта система находится в состоянии статистического равновесия; это значит (см. § 7), что ее энтропия имеет максимальное, возможное при данной энергии значение, являющееся функцией этой энергии.

Предположим теперь, что рассматриваемая нами система представляет собой два тела, находящиеся в равновесии друг с другом. Если энергии этих тел E_1 и E_2 , то полная энергия всей системы равна их сумме $E = E_1 + E_2$, так как энергией взаимодействия макроскопических тел можно согласно § 4 пренебречь по сравнению с их собственной энергией. Энтропия всей системы σ , которая, как мы уже знаем, есть величина аддитивная, равна сумме энтропий каждого из тел, т. е. $\sigma = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E_2)$. Необходимое условие максимума энтропии можно написать в виде

$$d\sigma = \frac{d\sigma_1}{dE_1} dE_1 + \frac{d\sigma_2}{dE_2} dE_2 = 0, \quad (8,1)$$

причем полная энергия системы E остается постоянной (так как система замкнута), т. е. $dE = dE_1 + dE_2 = 0$. Отсюда $dE_1 = -dE_2$, и (8,1) переходит в $\left(\frac{d\sigma_1}{dE_1} - \frac{d\sigma_2}{dE_2}\right) dE_1 = 0$, откуда

$$\frac{d\sigma_1}{dE_1} = \frac{d\sigma_2}{dE_2}.$$

Этот вывод, очевидно, имеет место и для случая любого числа тел, находящихся в равновесии друг с другом. Чтобы убедиться в этом, достаточно применить его к любой паре из этих тел.

Таким образом, если система находится в состоянии статистического равновесия, то производная энтропии по энергии для всех ее частей одинакова, т. е. постоянна вдоль всей системы. Величину, обратную производной энтропии σ тела по его энергии E , называют его *температурой* Θ

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\Theta}. \quad (8,2)$$

Температуры тел, находящихся в равновесии друг с другом, следовательно, одинаковы

$$\Theta_1 = \Theta_2 = \dots$$

Температура является, очевидно, величиной чисто статистической, имеющей смысл исключительно в приложении к макроскопическим телам.

Предположим теперь, что мы имеем два каких-нибудь взаимодействующих тела, не находящихся в равновесии друг с другом, в то время как каждое из них в отдельности находится в состоянии равновесия. Оба тела вместе предполагаются замкнутыми. Температуры Θ_1 и Θ_2 обоих тел при этом неодинаковы и определяются из соотношений

$$\frac{d\sigma_1}{dE_1} = \frac{1}{\Theta_1}, \quad \frac{d\sigma_2}{dE_2} = \frac{1}{\Theta_2}.$$

Через некоторый промежуток времени между обоими телами устанавливается равновесие (причем их температуры постепенно выравниваются). Их общая энтропия, равная сумме энтропий каждого из них ($\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$), должна при этом увеличиваться (см. § 7), т. е.

$$d\sigma = d\sigma_1 + d\sigma_2 = \frac{dE_1}{\Theta_1} + \frac{dE_2}{\Theta_2} > 0.$$

Поскольку полная энергия $E_1 + E_2$ сохраняется, то, как и раньше $dE_2 = -dE_1$, и мы получаем

$$dE_1 \left(\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2} \right) > 0. \quad (8,3)$$

Пусть температура второго тела выше температуры первого, т. е. $\Theta_2 > \Theta_1$. Тогда $\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2} > 0$, и из (8,3) следует, что и

$$dE_1 > 0.$$

Другими словами, энергия второго тела уменьшается, а энергия первого увеличивается. Это свойство температуры можно сформулировать так: энергия переходит от тел с более высокой к телам с более низкой температурой.

Одним из основных свойств температуры, наконец, является еще то, что она всегда положительна. Действительно, предположим, что температура была бы отрицательна. В силу определения температуры это значило бы, что производная энтропии по энергии отрицательна. Если тело движется, то, поскольку мы всегда можем рассматривать его в той системе координат, где оно покоится, мы можем считать, что его энтропия есть функция не полной энергии $E_{\text{полн}}$, а только внутренней энергии $E = E_{\text{полн}} - E_{\text{кин}}$, где $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия тела. Но так как энтропия стремится к возрастанию, то $E_{\text{кин}}$ должна была бы тогда стремиться увеличиться (так, чтобы $E = E_{\text{полн}} - E_{\text{кин}}$ уменьшилась), т. е. всякое тело стремилось бы распасться на части, которые разлетались бы с большой скоростью. Отсюда следует, что температура не может быть отрицательной.

Температура имеет, как это следует непосредственно из ее определения, размерность энергии и потому может измеряться в единицах энергии, например в эргах. На практике, однако, принято измерять температуру в особых условных единицах, называемых градусами. Если Θ обозначает температуру, измеренную в эргах, а T — ту же температуру, измеренную в градусах, то между ними существует соотношение

$$\Theta = kT, \quad (8,4)$$

где коэффициент пропорциональности k , т. е. число эргов в градусе, носит название *постоянной Больцмана* и равен

$$k = 1,372 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{град}}.$$

Вместо энтропии σ также обычно пользуются другой величиной S , определяемой как

$$S = k\sigma \quad (8,5)$$

и тоже называемой энтропией. Тогда определение температуры (8,2) напишется в виде

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \quad (8,6)$$

В дальнейшем мы будем пользоваться попеременно энтропией и температурой σ и Θ или S и T , смотря по тому, что будет удобнее.

§ 9. Адиабатический процесс

Предположим, что внешние условия, в которых находится тело, очень медленно изменяются. Такой процесс носит название *адиабатического*. Покажем, что при адиабатическом процессе энтропия тела остается неизменной, т. е. он является обратимым.

Будем характеризовать внешние условия какими-либо параметрами. Предположим, что мы имеем один такой параметр, который мы обозначим буквой λ . Производная энтропии по времени $\frac{dS}{dt}$ будет как-то зависеть от скорости $\frac{d\lambda}{dt}$ изменения параметра λ . Так как $\frac{d\lambda}{dt}$ мало, то мы можем разложить $\frac{dS}{dt}$ в ряд по степеням $\frac{d\lambda}{dt}$. Нулевой член этого разложения, не содержащий $\frac{d\lambda}{dt}$, равен нулю, так как если $\frac{d\lambda}{dt} = 0$, то должно равняться нулю и $\frac{dS}{dt}$, поскольку энтропия замкнутой системы, находящейся в статистическом равновесии при постоянных внешних условиях, очевидно, не может изменяться. Но и член первого порядка, пропорциональный $\frac{d\lambda}{dt}$, должен обращаться в нуль. В самом деле, этот член меняет свой знак при изменении знака $\frac{d\lambda}{dt}$, между тем как, согласно закону возрастания энтропии, $\frac{dS}{dt}$ всегда положительно. Отсюда следует, что

разложение $\frac{dS}{dt}$ начинается с членов второго порядка, т. е., при малых $\frac{d\lambda}{dt}$ $\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt}\right)^2$, откуда

$$\frac{dS}{d\lambda} = A \frac{d\lambda}{dt}$$

Отсюда следует, что при стремлении $\frac{d\lambda}{dt}$ к нулю обращается в нуль $\frac{dS}{d\lambda}$, что и доказывает обратимость адиабатического процесса.

Подчеркнем, что адиабатический процесс обратим, но не всякий обратимый процесс является адиабатическим. При обратимом процессе, вообще говоря, должна оставаться постоянной только энтропия всей замкнутой системы. При адиабатическом же процессе остается постоянной энтропия каждой части системы.

Найдем теперь, чему равно изменение энергии тела, совершающего адиабатический процесс. Другими словами, определим производную $\frac{dE}{dt}$. По определению $E = \overline{E(p, q, \lambda)}$, где $E(p, q, \lambda)$ есть энергия как функция от координат и импульсов данного тела и, кроме того, еще от внешних параметров (мы пишем лишь один такой параметр λ и по одному импульсу p и координате q только для краткости). Так как усреднения по p, q и дифференцирования по времени могут производиться в любом порядке, т. е. их перестановка не влияет на результат, то можно написать

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\overline{E(p, q, \lambda)}}{dt} = \frac{d\overline{E(p, q, \lambda)}}{dt} = \frac{\partial \overline{E(p, q, \lambda)}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} + \frac{\partial \overline{E(p, q, \lambda)}}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \frac{\partial \overline{E(p, q, \lambda)}}{\partial q} \frac{dq}{dt}$$

$\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)$ не зависит от p и q и может быть вынесено из-под знака среднего

Согласно уравнениям Гамильтона $\frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial p} = \dot{q}$, $\frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial q} = -\dot{p}$ и потому всегда тождественно

$$\frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial q} \dot{q} = 0.$$

В выражении для $\frac{dE}{dt}$ остается, следовательно, только первый член

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial \overline{E(p, q, \lambda)}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}.$$

С другой стороны, поскольку процесс происходит при постоянной энтропии, а энергию E можно рассматривать как функцию от σ и λ , то производную $\frac{dE}{dt}$ можно написать также в виде

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_\sigma \frac{d\lambda}{dt}, \quad (9,2)$$

где буква σ под скобками означает, что производная берется при постоянной энтропии.

Сравнивая (9,1) с (9,2), находим

$$\frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_\sigma. \quad (9,3)$$

§ 10. Давление

Если тело, находящееся в равновесии, заключено в некотором объеме (например, находится в сосуде), то можно утверждать, что его энтропия (при данном значении его энергии) зависит только от величины этого объема, играющей, таким образом, роль внешнего параметра, но не от его формы. Действительно, изменение формы сосуда, в котором находится такое тело, можно представить как перестановку отдельных частей тела, отчего энтропия, будучи величиной аддитивной (т. е. равной для тела сумме энтропий его частей), не изменится.

Найдем теперь среднюю силу, действующую со стороны рассматриваемого нами тела на стенку ограничивающего его объема. Как известно из механики, сила, действующая на некоторую площадку, равна производной от энергии по координатам этой площадки, взятой с обратным знаком. Поэтому сила, действующая на некоторый элемент поверхности $d\mathcal{S}$, равна

$$\mathbf{F} = - \frac{\partial E(p, q, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}},$$

где $E(p, q, \mathbf{r})$ — энергия рассматриваемого тела как функция его координат, импульсов и радиуса-вектора \mathbf{r} данного элемента поверхности $d\mathcal{S}$. Средняя это равенство, мы получим на основании (9,3)

$$\mathbf{F} = - \frac{\partial \overline{E(p, q, \mathbf{r})}}{\partial \mathbf{r}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}}\right)_S = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{dV}{dr},$$

где V — объем. Так как изменение объема равно $d\mathcal{S}dr$, где $d\mathcal{S}$ — элемент поверхности, то $\frac{dV}{dr} = d\mathcal{S}$ и потому

$$\overline{\mathbf{F}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S d\mathcal{S}.$$

Отсюда, в частности, видно, что средняя сила, действующая на элемент поверхности $d\mathcal{S}$, направлена по нормали к последнему. Абсолютная величина силы, действующей на единицу поверхности стенки, равна, следовательно,

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S.$$

Эта величина носит название *давления*. Равенства

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad (10,1)$$

1) Производную по вектору надо понимать как вектор, составляющие которого равны производным, соответственно, по составляющим вектора, по которому производится дифференцирование.

могут быть записаны в виде следующего уравнения в полных дифференциалах, которое носит название *термодинамического тождества*:

$$dE = T dS - p dV. \quad (10,1)$$

Одним из важнейших свойств давления является то, что *давления находящихся в равновесии друг с другом тел равны друг другу*. Это непосредственно следует из того, что при равновесии силы, с которыми действуют друг на друга любые два из этих тел (по поверхности соприкосновения), должны взаимно уничтожаться, т. е. быть равнопротивоположными. Абсолютные величины этих сил, т. е. давления, должны быть, следовательно, одинаковыми.

Равенство давлений при равновесии можно вывести также и из условия максимума энтропии, аналогично тому, как мы доказали в § 8 равенство температур. Для этого рассмотрим любые две части находящейся в равновесии замкнутой системы. Для того чтобы энтропия всей системы была максимальна, она должна быть максимальной, в частности, и в отношении к процессам, при которых меняются объемы только двух данных частей; сумма этих двух объемов при этом остается постоянною, так как объем всей замкнутой системы постоянен. Если S_1 и S_2 — энтропии этих двух частей, то необходимым условием максимума является

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 = 0.$$

Так как $dV_1 = -dV_2$, то $\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right) dV_1 = 0$, откуда

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}.$$

Но из (10,2), которое можно написать в виде $dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV$, следует что $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$, и мы получаем поэтому

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}.$$

Так как температуры T_1 и T_2 обеих частей при равновесии одинаковы, то, следовательно, одинаковы и их давления, т. е.

$$p_1 = p_2.$$

§ 11. Работа и количество тепла

Рассмотрим случай, когда мы одновременно меняем объем тела подвергаем это тело нагреванию (или охлаждению). Предположим, например, что мы имеем цилиндрический сосуд с газом, закрытый сверху движущимся поршнем, и, кроме того, газ получает тепло от какого-либо нагретого тела. Тогда увеличение энергии газа складывается из двух членов — уменьшения кинетической энергии поршня и уменьшения энергии нагретого тела. Увеличение кинетической энергии замкнутой системы

называется произведенной в системе *механической работой*¹⁾. В нашем случае мы можем говорить о работе, произведенной газом над поршнем. Та же величина с обратным знаком носит название работы, произведенной над газом.

Из определения давления мы легко получаем, что работа газа над поршнем равна $p dV$, откуда, обратно, работа, произведенная над газом,

$$dR = -p dV. \quad (11,1)$$

Написав термодинамическое тождество (10,2)

$$dE = T dS - p dV,$$

мы непосредственно видим, что количество тепла, полученное системой,

$$dQ = T dS, \quad (11,2)$$

Количество тепла dQ (как и работа dR) не представляет собой полного дифференциала от некоторой величины (в этом смысле обозначения dQ и dR не совсем точны). Только сумма $dQ + dR$, т. е. изменение энергии dE , есть полный дифференциал. Поэтому можно говорить об энергии E в данном состоянии, но нельзя говорить, например, о количестве тепла, которым обладает в данном состоянии тело. Другими словами, энергию тела нельзя делить на тепловую и механическую. Такое деление возможно лишь тогда, когда речь идет об изменении энергии. Изменение энергии при переходе тела из одного состояния в другое можно разделить на количество тепла, полученное (или отданное) телом, и работу, произведенную над ним (или произведенную им самим над другими телами). Это разделение при этом не определяется однозначно начальным и конечным состояниями тела, а зависит от характера самого процесса. Другими словами, *количество тепла (и работа) является функцией процесса, происходящего с телом, а не функцией его состояния*. Это особенно наглядно проявляется в том случае, когда с телом происходит круговой процесс, т. е. начинающийся и кончающийся в одном и том же состоянии. Действительно, при этом изменение энергии равно нулю, в то время как тело может получить (или отдать) некоторое количество теплоты (или работы). Математически это выражается тем, что интеграл по замкнутому контуру от полного дифференциала dE равен нулю, а от dQ или dR , не являющихся полными дифференциалами, отличен от нуля.

При определении количества тепла мы исходим из того, что рассматриваемая нами система в каждый момент времени находится в состоянии равновесия. Это возможно только тогда, когда процесс происходит не слишком быстро — так, чтобы равновесие, соответствующее данному объему, успевало наступать раньше, чем объем успеет значительно измениться. Если это не так, то мы уже не можем считать, что состояние тела определяется полностью его энергией и объемом, а должны

¹⁾ Если система находится в поле тяжести, то ее потенциальная энергия в этом поле также будет входить в то, что мы будем подразумевать под «кинетической энергией» системы.

учесть еще какие-то параметры λ_i , определяющие отклонение от состояния равновесия. Тогда для изменения энтропии со временем имеем

$$T \frac{dS}{dt} = \frac{dE}{dt} + p \frac{dV}{dt} + \sum \Delta_i \frac{d\lambda_i}{dt}, \quad (11,4)$$

где Δ_i — какие-то функции состояния системы. Изменение λ_i со временем, согласно закону возрастания энтропии, всегда таково, чтобы приводить к возрастанию энтропии, т. е. $\Delta_i \frac{d\lambda_i}{dt} > 0$. Поэтому, если система не находится в состоянии равновесия, т. е. если в ней происходят необратимые процессы, то

$$T \frac{dS}{dt} > \frac{dE}{dt} + p \frac{dV}{dt} \quad (11,4)$$

(знак равенства имеет место для обратимых процессов). Из (11,4) следует, поскольку $dE = dQ + dR$, что

$$\frac{dQ}{dt} \leq T \frac{dS}{dt}.$$

И здесь знак равенства относится к обратимым процессам.

Работа есть, как уже отмечалось, функция процесса; поэтому при переходе из одного состояния в другое произведенная работа зависит от того, каким образом этот процесс происходит, и, в частности, от того, какие посторонние тела и каким образом участвуют в процессе и произведении работы. Поэтому можно поставить вопрос о том, какова *максимальная работа*, которую можно получить при переходе системы из данного состояния в состояние равновесия. Эта же работа, взятая с обратным знаком, есть, очевидно, *минимальная работа*, которую необходимо произвести, для того чтобы система проделала обратный процесс.

Если система, о которой идет речь, замкнута, то легко убедиться, что максимальная работа, которая может быть произведена над некоторым объектом работы при переходе тела из одного состояния в другое, может быть получена тогда, когда этот переход совершается обратимо.

Пусть энергия системы есть E_0 , а энергия в состоянии равновесия $E(S)$. Последняя является, в частности, функцией от энтропии S системы в состоянии равновесия. Энтропия S , а с нею и E , может иметь различные значения, смотря по тому, каким образом произошел переход в равновесие. Полная произведенная системой работа, т. е. кинетическая энергия, есть тогда $R = E_0 - E(S)$. Дифференцируя R по энтропии S конечного состояния, находим $\frac{\partial R}{\partial S} = -T$. Поскольку T всегда положительна, то это показывает, что R уменьшается с увеличением S . Отсюда следует, что *максимальная работа может быть произведена системой в том случае, если ее энтропия остается постоянной, т. е. если процесс обратим*. Та же работа, взятая с обратным знаком, есть, очевидно, *минимальная работа*, которую должен произвести некоторый источник работы, для того чтобы система совершила обратный процесс.

Из того факта, что энергия возрастает с энтропией, следует еще

то, что *всякая замкнутая система стремится перейти в такое состояние, в котором она неспособна производить работу*. Действительно, энтропия системы стремится возрасти, а вместе с нею увеличивается энергия E , т. е. уменьшается та часть полной энергии, которая может перейти в работу. Таким образом, находящаяся в равновесии система не может совершать работу.

Определим теперь максимальную работу, которая может быть произведена (над некоторым объектом работы) при обмене очень малым количеством тепла между двумя телами с температурами T_1 и T_2 , остающимися при этом процессе постоянными. Итак, пусть первое тело (предполагается, что $T_1 > T_2$) теряет количество тепла $-dQ_1 = -T_1 dS_1$, а второе получает при этом количество тепла $dQ_2 = T_2 dS_2$. Для того чтобы могла быть совершена максимальная работа, необходимо, чтобы процесс был совершен обратимо, т. е. чтобы сумма энтропий обоих тел осталась постоянной. Другими словами, должно быть $dS_1 = -dS_2$. Работа равна тогда, согласно вышесказанному, уменьшению полной энергии обоих тел, т. е.

$$dR_{\max} = -dQ_1 - dQ_2 = -T_1 dS_1 - T_2 dS_2 = -(T_1 - T_2) dS_1. \quad (11,5)$$

Отношение работы, совершенной при помощи тепла, к максимальной работе, которая может совершиться в данных условиях, носит название *коэффициента использования*. Вместо коэффициента использования иногда пользуются менее удобной величиной, а именно коэффициентом полезного действия, который равен отношению совершенной работы к количеству тепла, отданному телом. Максимальный коэффициент полезного действия при переходе тепла от тела с большей к телу с меньшей температурой равен согласно (11,5) $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, так как более нагретое тело теряет при этом количество тепла $-T_1 dS_1$. Легко видеть, что коэффициент полезного действия отличается от коэффициента использования как раз множителем, равным этому его максимальному значению.

Для того чтобы осуществить такой обратимый переход тепла, необходимо, чтобы вся система находилась все время в равновесии, т. е. чтобы тела, между которыми происходит непосредственный обмен теплом, были при одинаковой температуре. Этого можно добиться при помощи введения некоторого тепла, совершающего так называемый *цикл Карно* (Carnot). Этот цикл заключается в том, что тело получает тепло при постоянной температуре T_1 обратимым образом от тела с температурой T_1 , затем адиабатически охлаждается до температуры T_2 , затем отдает при этой температуре тепло телу с температурой T_2 и, наконец, адиабатически возвращается в первоначальное состояние. При расширениях, связанных с этими процессами, введенное таким образом вспомогательное тело совершает работу над посторонними объектами. Заметим, что если бы передача тепла происходила непосредственно от более нагретого к менее нагретому телу (при неизменном объеме), то никакой работы вообще не было бы произведено. Процесс при этом был бы необратимым (энтропия обоих тел увеличилась бы на $dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, если dQ — перенесенное количество тепла).

§ 12. Тепловая функция. Теплоемкость

Если при процессе остается постоянным объем тела, то, очевидно $dQ = dE$. Если же остается постоянным давление, то количество теплоты dQ может быть написано в виде дифференциала

$$dQ = d(E + pV) = dW \quad (12,1)$$

некоторой величины

$$W = E + pV, \quad (12,2)$$

которая носит название *тепловой функции* тела¹⁾. Изменение тепловой функции при процессах, происходящих при постоянном давлении, равно, следовательно, количеству теплоты, полученного этим телом.

Легко найти, чему равен полный дифференциал тепловой функции. Подставляя (10,2) в $dW = dE + pdV + Vdp$, находим

$$dW = TdS + Vdp. \quad (12,3)$$

Отсюда вытекает, очевидно, что

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_S. \quad (12,4)$$

Если тело термически изолировано от среды, т. е. обмен теплотой $dQ = 0$ (напоминаем, что это вовсе не значит, что тело замкнуто), то из (12,1) следует, что при процессах, происходящих с термически изолированным телом при постоянном давлении

$$W = \text{const}, \quad (12,5)$$

т. е. сохраняется тепловая функция W . Мы видим, таким образом, что при постоянном давлении тепловая функция обладает свойствами, аналогичными свойствам энергии при постоянном объеме.

Предположим, что при нагревании тела объем его остается постоянным. Тогда количество теплоты, при получении которого температура тела при этом процессе изменяется на единицу температуры (например на один градус), называют *теплоемкостью тела при постоянном объеме*. Эту теплоемкость мы будем обозначать через c_v ; она, очевидно, равна

$$c_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (12,6)$$

Как легко видеть из термодинамического тождества (10,2), эту теплоемкость можно написать в виде

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \quad (12,7)$$

Совершенно аналогично можно определить для процессов, при которых остается неизменным давление тела, *теплоемкость при постоянном давлении* c_p . Очевидно,

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (12,8)$$

¹⁾ Эту величину иногда называют также *энтальпией*: по немецкой терминологии — *Wärmeinhalt* („теплосодержание“).

или на основании (12,3)

$$c_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p. \quad (12,9)$$

§ 13. Стационарный поток

Мы рассмотрим теперь процесс, заключающийся в том, что газ или жидкость при своем движении переходит от одних постоянных (во времени) внешних условий к другим, тоже постоянным внешним условиям. Другими словами, мы имеем при этом дело со *стационарным потоком* (газа или жидкости). Такая стационарность означает, в частности, что давление в каждом месте пространства, в котором движется поток, остается в течение процесса неизменным. Например, если какой-нибудь газ через отверстие в сосуде переходит в другой сосуд, то такой процесс не будет удовлетворять условиям стационарности, так как, очевидно, давления в обоих сосудах будут непрерывно меняться, пока оба эти давления не сравняются. Наоборот, можно произвести процесс перехода газа из одного сосуда в другой стационарным образом, если этот переход совершается настолько медленно (например, если отверстие между сосудами очень мало), что давление в каждом из сосудов можно считать постоянным или во всяком случае меняющимся весьма медленно. Другим примером такого процесса является стационарное течение газа или жидкости по трубе, причем в каждом участке трубы давление остается неизменным.

Кроме предположения о стационарности потока мы будем также считать, что он термически изолирован. Процесс может быть, однако, при этом как обратимым, так и необратимым, так как предположение о термической изолированности отнюдь не означает, вообще говоря, постоянства энтропии системы, с которой совершается процесс (так как количество теплоты при необратимых процессах не равно TdS).

Итак, предположим, что некоторое количество газа (или жидкости), занимавшее первоначально объем V_1 и имевшее давление p_1 , переходит (термически изолированно) в объем V_2 , причем давление делается равным p_2 . Пусть полная энергия газа до перехода была E_1 полн, а после перехода E_2 полн. Мы говорим здесь о полной энергии газа, так как включаем в нее также и кинетическую энергию его макроскопического движения, т. е. движения как целого, если оно имеет место. Напоминаем, что под энергией E системы мы везде подразумеваем ее энергию за вычетом этой кинетической энергии.

Изменение энергии E_2 полн — E_1 полн будет, очевидно, равно работе, произведенной над газом, для того, чтобы вытеснить его из объема V_1 (эта работа равна $p_1 V_1$), минус та работа, которая производится самим газом, для того чтобы занять объем V_2 при давлении p_2 (эта работа равна $p_2 V_2$). Таким образом E_2 полн — E_1 полн = $p_1 V_1$ — $p_2 V_2$ или

$$E_1 \text{ полн} + p_1 V_1 = E_2 \text{ полн} + p_2 V_2. \quad (13,1)$$

Величину E полн + pV мы можем назвать „полной тепловой функцией“, поскольку тепловая функция есть $W = E + pV$, где E — энергия тела.

за вычетом его кинетической энергии макроскопического движения. Таким образом, мы приходим к результату, что при теплоизолированных стационарных процессах

$$W_{\text{полн}} = E_{\text{полн}} + pV = \text{const}, \quad (13,2)$$

т. е. сохраняется полная тепловая функция. Если v есть скорость движения тела как целого, а M — его масса, то, по определению, (13,2) можно написать в виде

$$W + \frac{Mv^2}{2} = E + \frac{Mv^2}{2} + pV = \text{const}. \quad (13,3)$$

Если в течение процесса тело не имело макроскопического движения, т. е. его скорость $v = 0$, то (13,3) превращается в условие сохранения тепловой функции

$$W = E + pV = \text{const}. \quad (13,4)$$

Такой процесс носит название процесса Джауля-Томсона.

Для того чтобы осуществить такой процесс совершающий его газ должен при переходе из начального в конечное положение испытывать большое трение, которое могло бы уничтожить его скорость — например, проходя через перегородку с достаточно маленьким отверстием, находящуюся на пути потока.

Другим частным случаем процессов рассматриваемого типа является стационарный обратимый поток. В соединении с условием его теплоизолированности это означает, что он является в то же время адиабатическим, т. е. энтропия тела остается при этом постоянной. Необходимым условием для возможности осуществления такого процесса является, в противоположность процессам Джауля-Томсона, отсутствие какого бы то ни было трения между участвующими в процессе телами.

Примером такого процесса является теплоизолированное стационарное течение жидкости по трубе, если можно пренебречь трением со стенками трубы. В этом случае общее условие (13,3) можно несколько видоизменить. Если обозначать индексами 1 и 2 значения величин в каких-либо двух местах трубы, то условие (13,3) можно написать в виде

$$W_2 - W_1 = \frac{Mv_1^2}{2} - \frac{Mv_2^2}{2}.$$

Но поскольку энтропия остается при течении постоянной, то (12,3) превращается в $dW = Vdp$, и потому изменение тепловой функции

$$W_2 - W_1 = \int_{p_1}^{p_2} V dp,$$

где p_1 и p_2 — давления в двух данных участках трубы (мы предполагаем, что никакого внешнего поля нет). Если объем жидкости при течении можно считать постоянным (вследствие малой сжимаемости жидкости), то мы получаем отсюда

$$W_2 - W_1 = V(p_2 - p_1) = \frac{Mv_1^2}{2} - \frac{Mv_2^2}{2}$$

или Таким образом при теплоизолированном течении жидкости остается постоянной величина

$$\frac{Mv_1^2}{2} + Vp_1 = \frac{Mv_2^2}{2} + Vp_2.$$

$$\frac{Mv^2}{2} + pV = \text{const}. \quad (13,5)$$

Деля это равенство на M и замечая, что $\frac{M}{V}$ есть плотность ρ жидкости (так как V есть объем массы M жидкости), мы получаем

$$\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} = \text{const}. \quad (13,6)$$

Это соотношение носит название уравнения Бернулли.

§ 14. Термодинамический потенциал и свободная энергия

Определим теперь работу, производимую над незамкнутой системой некоторым источником работы. При этом мы предположим, что система погружена в некоторую среду, т. е. в тело, обладающее настолько большим объемом и настолько большой энергией, что изменение объема и энергии, происходящее в результате процессов в системе, не приводит к сколько-нибудь заметному изменению температуры и давления этой среды.

Изменение энергии системы равно сумме работы и количества тепла, полученных ею от среды, и той работы dR , которую производит над ней источник работы. Работа и количество тепла, полученные системой от среды, равны, соответственно, $p_0 dV_0$ и $-T_0 dS_0$, где индексы нуль показывают, что величины относятся к среде. Отсюда

$$dE = p_0 dV_0 - T_0 dS_0 + dR. \quad (14,1)$$

Поскольку объем системы вместе со средой остается постоянным, то $dV + dV_0 = 0$ или $dV_0 = -dV$. Далее, согласно закону возрастания энтропии, $dS_0 + dS \geq 0$, т. е. $dS_0 \geq -dS$. Подставляя dV_0 и dS_0 в (14,1), получаем

$$dE \leq -p_0 dV + T_0 dS + dR,$$

откуда

$$dR \geq dE + p_0 dV - T_0 dS = d(E - T_0 S + p_0 V). \quad (14,2)$$

Стоящее справа выражение представляет собою минимальную работу, которая совершается над системой в том случае, когда весь процесс обратим. Если, наоборот, никакая работа не производится, то в (14,2) $dR = 0$ и

$$d(E - T_0 S + p_0 V) \leq 0. \quad (14,3)$$

Отсюда следует, что при совершающихся в системе, погруженной в среду, процессах, величина $E - T_0 S + p_0 V$ всегда уменьшается. В частности, в равновесии эта величина всегда имеет минимум.

Наибольший интерес представляют два частных случая. Предположим, что температура системы все время равна температуре среды, а объем ее остается постоянным, т. е. $T = T_0$, $V = \text{const}$, т. е. процесс происходит при постоянных температуре и объеме. Тогда (14,2) переходит в

$$dR \rightarrow d(E - TS) = dF, \quad (14,10)$$

где

$$F = E - TS. \quad (14,11)$$

Величина F носит название *свободной энергии* тела. Таким образом, работа, производимая над телом при обратимом процессе с постоянными температурой и объемом, равна изменению его свободной энергии.

Теперь рассмотрим случай, когда при процессе остаются постоянными температура и давление, т. е. $T = T_0$, $p = p_0$. Работа, которую необходимо затратить в этом случае, равна

$$dR \rightarrow d(E - TS + pV) = d\Phi, \quad (14,12)$$

где величина

$$\Phi = E - TS + pV \quad (14,13)$$

носит название *термодинамического потенциала* системы.

Наоборот, можно поставить вопрос о том, чему равна максимальная работа, которую можно совершить над некоторым „объектом работы“ при переходе системы из одного состояния в другое. Эта работа в случае процессов при постоянных T и V или T и p получается, очевидно, просто изменением знака, соответственно, в (14,3) и (14,6)

$$dR_{\text{max}} = -dF \quad (14,14)$$

(при постоянных T и V) и

$$dR_{\text{max}} = -d\Phi \quad (14,15)$$

(при постоянных T и p).

Если никакой работы над посторонними объектами не совершается, то, как видно из (14,3), соответственно, $dF \leq 0$ и $d\Phi \leq 0$, т. е. при рассматриваемых процессах уменьшаются, соответственно, F или Φ . Другими словами, при изотермических процессах при постоянном объеме стремится к минимуму свободная энергия тела, а в изотермических процессах при постоянном давлении — термодинамический потенциал тела. В состоянии равновесия они имеют минимум по отношению к процессам, соответственно, при постоянных T , V и T , p .

Найдем теперь полные дифференциалы определенных таким образом величин F и Φ . Подставляя (10,2) в $dF = dE - T dS - S dT$, находим

$$dF = -S dT - p dV. \quad (14,16)$$

Отсюда следуют, очевидно, равенства

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (14,17)$$

Из (14,5) и (14,11) можно выразить энергию E через свободную энергию в виде

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right). \quad (14,18)$$

Для $d\Phi$ имеем $d\Phi = dE - T dS - S dT + p dV + V dp$ или, подставляя $dE = T dS - p dV$:

$$d\Phi = -S dT + V dp. \quad (14,19)$$

Отсюда, в свою очередь, получаем соотношения

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T. \quad (14,20)$$

Из (14,7) и (14,14) находим

$$E = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T. \quad (14,21)$$

Если кроме объема есть еще и другие параметры λ_i , определяющие состояние системы, то термодинамические тождества (14,11) и (14,13) принимают более общий вид [аналогично (11,3)]:

$$dF = -S dT - p dV - \sum_i \Delta_i d\lambda_i, \quad (14,22)$$

$$d\Phi = -S dT + V dp - \sum_i \Delta_i d\lambda_i, \quad (14,23)$$

где Δ_i — функции состояния системы. Из этих равенств вытекает, между прочим, следующее. Если значение параметров λ_i немного меняется, то как F , так и Φ тоже меняются. При этом изменения δF и $\delta \Phi$ равны друг другу, если первое рассматривается при постоянных объеме и температуре, а второе — при постоянных давлении и температуре. То же справедливо и относительно изменений δE и δW энергии и тепловой функции, если первое рассматривать при постоянных S и V , а второе — при постоянных S и p . Таким образом

$$(\delta E)_{S,V} = (\delta W)_{S,p} = (\delta F)_{T,V} = (\delta \Phi)_{T,p}. \quad (14,24)$$

Выведем две формулы, связывающие количество тепла, получаемое при процессе, с соответствующей максимальной (или минимальной) работой. Рассмотрим сначала какой-нибудь процесс, при котором объем и температура тела остаются постоянными. Мы видели, что в этом случае количество тепла Q_V равно изменению энергии (§ 12). Минимальная же работа R , которую нужно произвести, для того чтобы тело совершило этот процесс, равна изменению свободной энергии. Поскольку $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$, то

$$Q_V = R - T \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{R}{T}\right)_V. \quad (14,25)$$

Если процесс происходит при постоянных давлении и температуре, то количество тепла равно изменению тепловой функции [см. (12,1)].

Минимальная же работа в этом случае равна изменению термодинамического потенциала. Поскольку $W = \Phi + TS = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}$, то

$$Q_p = R - \left(\frac{\partial R}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{R}{T} \right)_p. \quad (14,20)$$

В заключение этого параграфа заметим следующее. При абсолютном нуле, т. е. при $T=0$, свободная энергия F равна энергии E . Поскольку в состоянии равновесия F имеет минимум, то при абсолютном нуле, следовательно, при равновесии имеет минимум энергию. Энергия же состоит из кинетической энергии частиц и из потенциальной энергии их взаимодействия. Поскольку первая не может быть отрицательной, то при минимуме энергии она равна нулю, т. е. при $T=0$ все атомы покоятся. Потенциальная же энергия имеет минимум.

§ 15. Преобразования производных от термодинамических величин

Величины E , F , W и Φ часто называют термодинамическими потенциалами или характеристическими функциями в широком смысле (по аналогии с механическим потенциалом), так как [формулы (10,2), (12,4), (14,11), (14,14)] их частные производные дают другие термодинамические величины. При этом E , W , F и Φ являются потенциалами относительно независимых переменных, соответственно, $S, V; S, p; T, V; T, p$. Зная какую-нибудь из этих величин, можно определить все остальные термодинамические величины как функцию от соответствующих двух независимых переменных.

Наиболее употребительными переменными являются на практике пары T, V и T, p . Поэтому очень часто приходится преобразовывать различные производные от термодинамических величин друг по другу к другим переменным как зависимым, так и независимым.

При этом, если желательно перейти к независимым переменным V и T , то ответ выражается через давление p и теплоемкость c_v — оба как функции от V, T . Если же переходят к переменным p и T , то ответ выражается через V и c_p как функции от p и T .

Примеры таких преобразований приведены в задачах к этому параграфу. Результаты этих задач имеют и самостоятельный практический интерес.

Задачи

1. Преобразовать производную $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ (независимыми переменными остаются V и T).

Решение. Согласно (14,11)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

2. Преобразовать $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ (переменные p, T).

Решение. Согласно (14,14)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

3. Преобразовать $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ (переменные V, T).

Решение. На основании (10,2) и результата задачи 1 находим

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

4. Преобразовать $\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T$ (переменные p, T).

Решение. На основании (10,2) и результата задачи 2 находим

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

5. Преобразовать $\left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_T$ (переменные V, T).

Решение. На основании (12,3) и задачи 1 находим

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

6. Преобразовать $\left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T$ (переменные p, T).

Решение. На основании (12,3) и задачи 2 находим

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

7. Преобразовать $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ (переменные p, T).

Решение. На основании (10,2) и (12,8) находим

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = c_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

8. Преобразовать $\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V$ (переменные V, T).

Решение. На основании (12,3) и (12,6) находим

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = c_v + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

9. Преобразовать $\left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T$ (переменные V, T).

Решение. Согласно (12,6) и (14,11)

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -T \frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V.$$

10. Преобразовать $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T$ (переменные p, T).

Решение. Согласно (12,8) и (14,14)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = -T \frac{\partial^3 \Phi}{\partial p \partial T^2} = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p.$$

11. Определить $c_p - c_v$ (переменные V, T).
Решение. Пользуясь свойствами якобианов, приведенными в сноске стр. 20, находим

$$\begin{aligned} c_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} = T \frac{\frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} \\ &= c_v - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \end{aligned}$$

Пользуясь решением задачи 1, получаем отсюда

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

12. Определить $c_p - c_v$ (переменные p, T).
Решение. Аналогично задаче 11 находим

$$\begin{aligned} c_v &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, p)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \\ &= c_p - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \end{aligned}$$

или, пользуясь результатом задачи 2,

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}.$$

13. Доказать, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Решение. Опять, пользуясь свойствами якобианов, пишем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, S)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

14. Преобразовать $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ к независимым переменным V, T .
Решение.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}.$$

Пользуясь результатом задачи 1 и (12,6), находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

15. Преобразовать $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$ к переменным p, T .

Решение.

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

Пользуясь результатом задачи 2 и (12,8), находим $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

16. Преобразовать $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_W$ к переменным p, T .

Решение.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_W = \frac{\partial(T, W)}{\partial(p, W)} = \frac{\frac{\partial(T, W)}{\partial(p, T)}}{\frac{\partial(p, W)}{\partial(p, T)}} = - \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p}.$$

Пользуясь (12,9) и результатом задачи 6, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_W = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{c_p}.$$

17. Преобразовать $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E$ к переменным V, T .

Решение.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\frac{\partial(T, E)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(V, E)}{\partial(T, V)}} = - \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V}.$$

Пользуясь результатом задачи 3, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = \frac{p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{c_v}.$$

ГЛАВА IV

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

§ 16. Распределение Гиббса

Мы перейдем теперь к нахождению функции статистического распределения для любой макроскопической системы, находящейся в состоянии равновесия и являющейся сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы (см. § 4).

В § 6 было показано, что для замкнутой системы функция распределения такова, что она постоянна в точках фазового пространства, соот-

ветствующих данным значениям аддитивных интегралов движения системы (т. е. энергии, импульса и момента импульса; последними двумя, как указывалось, мы не будем интересоваться), и равна нулю во всех остальных точках. Другими словами, вероятность нахождения замкнутой системы в некотором элементе объема ее фазового пространства, удовлетворяющемся указанному только что условию, пропорциональна этому объему.

Если мы выделим из замкнутой системы малую часть (или, как говорили в § 4, подсистему), то элемент объема $d\Gamma_0$ фазового пространства всей системы можно разбить на произведение элемента объема фазового пространства этой подсистемы (содержащего произведение дифференциалов ее импульсов и координат) и элемента объема $d\Gamma'$ фазового пространства всей остальной части замкнутой системы. Таким образом элемент фазового объема всей замкнутой системы будет $d\Gamma_0 = d\Gamma d\Gamma'$.

Мы хотим найти теперь вероятность такого состояния всей системы при котором данная подсистема находится в элементе фазового объема $d\Gamma$ (т. е. в некотором *микроскопическом* состоянии, определяемом значениями всех координат и импульсов). Микроскопическим же состоянием остальной части мы при этом не интересуемся, т. е. она может находиться где угодно в той области $\Delta\Gamma'$ ее фазового пространства, которая соответствует макроскопическому состоянию этой части (в смысле, вынесенном в § 6). Вероятность $d\omega$ такого состояния всей системы согласна только что сказанному пропорциональна $\Delta\Gamma' d\Gamma$:

$$d\omega \sim \Delta\Gamma' d\Gamma. \quad (16,1)$$

Если энергию всей замкнутой системы обозначить через E_0 , а энергию подсистемы как функцию от ее импульсов и координат — через $E(p, q)$, то энергия остальной части системы будет $E_0 - E(p, q)$, так как энергией взаимодействия между данной подсистемой и остальными можно пренебречь (вследствие ее квазизамкнутости; см. § 4). Согласно определению энтропии (6,6) $\Delta\Gamma'$ можно написать в виде $\Delta\Gamma' = e^{\sigma'}$. Подставляя это в (16,1), находим

$$d\omega \sim e^{\sigma'[E_0 - E(p, q)]} d\Gamma. \quad (16,2)$$

Эта формула приложима во всех случаях, — в частности, и тогда, когда данная подсистема может иметь энергию, сравнимую по величине с энергией всей системы E_0 . Однако наиболее частым и наиболее интересным является тот случай, когда энергия подсистемы $E(p, q)$ значительно меньше, чем E_0 . В этом случае можно разложить $\sigma'[E_0 - E(p, q)]$ в ряд по степеням $E(p, q)$ и при этом ограничиться только первыми двумя членами. Другими словами, мы можем подставить в (16,2)

$$\sigma'[E_0 - E(p, q)] = \sigma'(E_0) - E(p, q) \frac{d}{dE_0} \sigma'(E_0).$$

Но согласно (8,2) $\frac{d}{dE_0} \sigma'(E_0)$ есть не что иное, как $\frac{1}{\Theta}$, где Θ — температура системы (температура всей системы, т. е. всех ее частей, одина-

кова, так как система предполагается находящейся в равновесии). Мы получаем тогда из (16,2)

$$d\omega = A e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma,$$

где A — постоянная, не зависящая от p и q . Вводя функцию распределения (плотность вероятности) $\rho(p, q)$ так, что $d\omega = \rho d\Gamma$, мы получаем

$$\rho(p, q) = A e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}}. \quad (16,3)$$

Это — одна из основных формул статистики; она дает статистическое распределение, т. е. вероятности различных состояний (под состояниями здесь, конечно, понимаются не макро-, а микроскопические, т. е. определяемые заданием всех координат и импульсов) для любой макроскопической системы, являющейся относительно малой частью некоторой большой замкнутой системы или которая может быть таковой. Это распределение было открыто Гиббсом (Gibbs) в 1901 г. и носит название *распределения Гиббса* или *канонического распределения*.

Произведение $\rho d\Gamma$ есть вероятность того, что импульсы и координаты данной системы будут иметь определенные значения. Вероятность же того, что энергия системы будет иметь данное значение (вернее, лежать между E и $E + dE$), равна $\omega(E) dE = \rho \frac{d\Gamma}{dE} dE$. $\rho \frac{d\Gamma}{dE}$, т. е. „плотность вероятности“, для энергии имеет (согласно § 6) острый максимум для энергии, равной своему среднему значению.

В § 5 было выяснено, что логарифм функции распределения должен быть аддитивным интегралом движения. Легко видеть, что распределение Гиббса (16,3) удовлетворяет этому условию.

Входящая в (16,3) постоянная A определяется из условия нормировки

$$\int \rho d\Gamma = A \int e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma = 1, \quad (16,4)$$

где интеграл распространен по всем возможным значениям координат и импульсов. Отсюда мы получаем

$$A = \frac{1}{\int e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma}. \quad (16,5)$$

С помощью формулы (16,3) можно вычислить среднее значение любой физической величины $M(p, q)$, являющейся функцией координат и импульсов данной системы. А именно согласно (5,1) среднее значение M величины $M(p, q)$

$$\bar{M} = \int M(p, q) \rho d\Gamma = \int M(p, q) e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma \quad (16,6)$$

или, если подставить (16,5),

$$\bar{M} = \frac{\int M(p, q) e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma}$$

В частности, средняя энергия (которую мы условились обозначать просто через E)

$$E = \frac{\int E(p, q) e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma}$$

В предыдущем предполагалось, что те системы, к которым применимо распределение Гиббса, будучи малыми частями некоторых больших замкнутых систем (или которые могли бы быть таковыми), сами по себе являются всегда макроскопическими системами. Это давало возможность считать их квазизамкнутыми (§ 4), т. е. пренебречь энергией взаимодействия с остальными частями. Однако возможны и другие случаи, когда эти части не макроскопические и, тем не менее, могут считаться квазизамкнутыми, т. е. к ним могут быть применены все предыдущие результаты этого параграфа.

Действительно, это, очевидно, имеет, по определению, место для *идеальных газов*, под которыми подразумеваются системы, состоящие из отдельных частиц (молекул), взаимодействием между которыми можно пренебречь. Этому условию будет удовлетворять газ, состоящий из молекул, взаимодействие которых друг с другом достаточно быстро уменьшается с расстоянием (т. е. практически всякий газ), если только объем, занимаемый газом, настолько велик, что в каждый момент времени число пар молекул, находящихся вблизи друг от друга, весьма мало по сравнению с общим числом молекул, т. е. если газ достаточно разрежен. Несмотря на то, что каждая из этих частиц обладает сравнительно небольшим числом степеней свободы, т. е. отнюдь не представляет собой макроскопической системы, все же к ним можно применить (16,3), т. е. писать распределение Гиббса для отдельной частицы (можно, конечно, писать распределение и для всего газа в целом, считая его одной макроскопической системой, которая может являться малой частью некоторой замкнутой системы). Если обозначить энергию молекулы газа через ϵ , то это распределение для молекулы будет иметь вид

$$\rho = a e^{-\frac{\epsilon}{\Theta}} \quad (16,8)$$

и $\rho d\tau$ есть вероятность нахождения этой частицы в элементе объема $d\tau$ ее фазового пространства ($d\tau$ есть произведение дифференциалов импульсов и координат, относящихся к данной частице). В каждый момент времени молекулы газа распределены в фазовом пространстве

так, что в каждом элементе объема последнего находится некоторое число частиц, причем здесь не имеет значения, каких именно. Эти числа будут, вообще говоря, меняться со временем. Однако если газ находится в состоянии статистического равновесия, то в течение подавляюще большой части (практически всегда) всякого достаточно большого промежутка времени число молекул, находящихся в данном элементе фазового объема (т. е. обладающих импульсами и координатами в данных интервалах), будет практически постоянным, а именно равным своему среднему значению, если только этот элемент содержит достаточно много частиц.

Среднее число молекул в элементе фазового объема $d\tau$ мы будем писать как $dN = n d\tau$; n есть средняя „плотность“ распределения молекул в фазовом пространстве. Легко сообразить, что это число равно произведению вероятности нахождения одной из молекул в данном элементе фазового объема $d\tau$ на полное число N молекул в газе, т. е.

$$dN = n d\tau = N \rho d\tau \quad (16,9)$$

или $n = N\rho$ [ρ определяется из (16,8)]. Подставляя выражение для ρ , мы получим

$$n = C e^{-\frac{\epsilon}{\Theta}}, \quad (16,10)$$

где C есть постоянная, определяющаяся из условия, что полное число частиц в газе равно N , т. е.

$$\int n d\tau = N. \quad (16,11)$$

Формула (16,10) носит название *распределения Больцмана* и была впервые найдена им в 1877 г. Еще раз подчеркиваем, что оно относится к отдельным молекулам идеального газа.

Среднее значение какой-нибудь величины $M(p, q)$, относящейся к одной молекуле газа (например, ее энергии, скорости и т. д.), определяется, очевидно, так:

$$\bar{M} = \frac{1}{N} \int M(p, q) n(p, q) d\tau. \quad (16,12)$$

В заключение этого параграфа отметим еще один весьма существенный факт. Под энергией $E(p, q)$ или ϵ в (16,3) или (16,10) подразумевается полная энергия тела (или молекулы), т. е. в том числе и внутренняя энергия атома. Потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядром атома имеет вид $-\frac{a}{r}$, где r есть расстояние между ядром и электроном. Поэтому при подстановке выражения для энергии (16,3)

или (16,10) мы получим там множитель $e^{-\frac{a}{r\Theta}}$, который обращается в бесконечность при $r=0$, а вместе с ним обращается в бесконечность и вероятность ρ (или плотность частиц n). Другими словами, электроны должны были бы упасть на ядро, чего, однако, в действительности не происходит. Отсюда, как, впрочем, и из многочисленных других фактов, следует, что классическая статистика к внутриатомным явлениям неприемлема.

Поэтому классическая статистика должна рассматривать атомы просто как материальные точки, совершенно отлекаясь от их внутреннего строения, о котором она не может ничего сказать.

Соответственно этому в качестве энергии надо брать кинетическую энергию ядра атома (так как электрон обладает значительно меньшей массой), то его кинетической энергией можно здесь всегда пренебречь и энергию взаимодействия атомов друг с другом, т. е. не учитывать внутреннего строения атомов.

Задача

Вывести распределение Гиббса из условия максимальности энтропии для замкнутой системы, находящейся в статистическом равновесии.

Решение. В состоянии статистического равновесия энтропия замкнутой системы максимальна, причем ее полная энергия имеет заданное значение. Состояние полного равновесия, как и всякое макроскопическое состояние, характеризуется определенными средними значениями энергии каждой из частей системы (подсистемы). Поэтому условие максимальности энтропии для замкнутой системы можно заменить условием максимальности энтропии каждой из подсистем при условии, что их средние энергии имеют заданные значения. Пусть $\rho(p, q)$ есть распределение для некоторой подсистемы. Тогда ее энтропия [см. (6,9)] есть

$$\sigma = \int \rho \ln \frac{1}{\rho} d\Gamma. \quad (a)$$

Эта величина должна иметь максимум при дополнительном условии нормировки

$$\int \rho d\Gamma = 1 \quad (b)$$

и условию, что средняя энергия подсистемы задана

$$\int \rho E(p, q) d\Gamma = E. \quad (c)$$

Следуя методу Лагранжа, сложим вариации интегралов (b) и (c) на некотором постоянных $1 + \alpha$ и β , складываем с вариацией от (c) и приравняем нулю:

$$\int \left(\ln \frac{1}{\rho} + \alpha + \beta E(p, q) \right) \delta \rho d\Gamma = 0.$$

Для того чтобы это соотношение удовлетворялось тождественно, надо чтобы $\ln \frac{1}{\rho} + \alpha + \beta E(p, q) = 0$; откуда получаем распределение для данной подсистемы в состоянии равновесия в виде

$$\rho = e^{\alpha + \beta E(p, q)}$$

что, очевидно, тождественно с (16,3), если положить $e^\alpha = A$, $\beta = -\frac{1}{\Theta}$.

§ 17. Распределение Максвелла

Входящая в распределение Гиббса энергия системы, являющаяся функцией от ее координат и импульсов, может быть представлена (для систем, подчиняющихся законам классической механики, какие мы только и будем рассматривать) как сумма двух частей, называемых кинетической и потенциальной энергиями. Из них первая есть квадратичная

функция от импульсов системы¹⁾, а вторая — функция от ее координат, вид которой зависит от закона взаимодействия частиц внутри системы и внешнего поля, в котором данная система находится. Если эти части, т. е. кинетическую и потенциальную энергии, обозначить соответственно $K(p)$ и $U(q)$, то, следовательно, $E(p, q) = K(p) + U(q)$ и экспоненциальный множитель в распределении Гиббса разобьется на два множителя

$e^{-\frac{E}{\Theta}} = e^{-\frac{U}{\Theta}} e^{-\frac{K}{\Theta}}$, из которых один зависит только от координат, а другой — только от импульсов. Элемент фазового пространства $d\Gamma$ также может быть представлен в виде произведения двух множителей $d\Gamma = d\Gamma_q d\Gamma_p$, из которых один содержит только дифференциалы координат ($d\Gamma_q = dq_1 dq_2 \dots dq_n$), а другой — дифференциалы импульсов ($d\Gamma_p = dp_1 dp_2 \dots dp_n$). Таким образом вероятность фазового объема $d\Gamma$, равная $d\omega(p, q) = \rho(p, q) d\Gamma$, может быть написана в виде

$$d\omega(p, q) = A e^{-\frac{U(q)}{\Theta}} d\Gamma_q e^{-\frac{K(p)}{\Theta}} d\Gamma_p,$$

т. е. разбивается на произведение двух множителей, зависящих только один от координат, а другой — от импульсов. Согласно теореме умножения вероятностей (§ 3) это означает, что *вероятности импульсов* (или скоростей) и *координат независимы друг от друга* в том смысле, что определенные значения импульсов никак не влияют на вероятность тех или иных значений координат, и наоборот. Таким образом вероятность различных значений импульсов пропорциональна $e^{-\frac{K(p)}{\Theta}} d\Gamma_p$, т. е.

$$d\omega_p(p) = a e^{-\frac{K(p)}{\Theta}} d\Gamma_p, \quad (17,1)$$

и вероятность для координат

$$d\omega_q(q) = b e^{-\frac{U(q)}{\Theta}} d\Gamma_q. \quad (17,2)$$

Выражения $\rho_p(p) = a e^{-\frac{K}{\Theta}}$ и $\rho_q(q) = b e^{-\frac{U}{\Theta}}$ могут, следовательно, интерпретироваться как плотности вероятностей для импульсов и координат.

Так как сумма вероятностей всех возможных значений импульсов (и то же самое для координат) должна быть равна единице, то каждая из вероятностей $d\omega_p$ и $d\omega_q$ должна быть нормирована, т. е. их интегралы по всем возможным для данной системы значениям импульсов или координат должны быть равны единице. Из этих условий можно определить постоянные a и b в (17,1) и (17,2).

Займемся сначала изучением распределения вероятностей для скоростей, еще раз подчеркнув при этом весьма существенный факт, что вид этого распределения нисколько не зависит от рода взаимодействия частиц внутри системы или рода внешнего поля и потому распределение может быть выражено в виде, пригодном для любых систем.

¹⁾ Предполагается, что мы пользуемся декартовыми координатами.

Кинетическая энергия всей системы равна сумме кинетических энергий каждого из входящих в нее атомов, и вероятность опять разбивается на произведение множителей, из которых каждый зависит от скоростей только одного из атомов. Согласно теореме умножения вероятностей это опять-таки означает, что вероятности импульсов (или скоростей) различных атомов не зависят друг от друга, т. е. скорость одного из них никак не влияет на вероятность скоростей всех других. Поэтому можно писать распределение вероятностей для скорости каждого атома отдельно.

Для атома с массой m кинетическая энергия равна

$$K = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2),$$

где v_x, v_y, v_z (p_x, p_y, p_z) суть декартовы составляющие его скорости (импульса), и распределение вероятностей имеет вид

$$dw_{v_x v_y v_z} = c e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\Theta}} dp_x dp_y dp_z = c m^3 e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2\Theta}} dv_x dv_y dv_z$$

(так как $p_x = mv_x$ и т. д.). Постоянная c определяется из условия, что сумма вероятностей всех значений p_x, p_y, p_z должна быть равной единице (условие нормировки). Так как p_x, p_y, p_z могут пробегать все значения от $-\infty$ до $+\infty$, то мы получаем для c условие

$$c \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\Theta}} dp_x dp_y dp_z = 1$$

$$= c \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2m\Theta}} dp \right)^3 = c (2m\pi\Theta)^{\frac{3}{2}} = 1^1).$$

Отсюда $c = \left(\frac{2m\Theta}{\pi}\right)^{-\frac{3}{2}}$, и мы получаем окончательно распределение вероятностей для скоростей в виде

$$dw_{v_x v_y v_z} = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2\Theta}} dv_x dv_y dv_z. \quad (17,3)$$

Это есть так называемое распределение Максвелла (Maxwell)²⁾. С его помощью можно вычислять средние значения всяких функций от ско-

1) Согласно известной формуле

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

2) Оно было открыто им в 1860 г., задолго до открытия распределения Гиббса.

рости, вероятности различных областей значений скорости и т. д. (см. задачи в конце параграфа). Заметим кстати, что это выражение опять распадается на произведение трех независимых множителей $(dw_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\Theta}} e^{-\frac{mv_x^2}{2\Theta}} dv_x, dw_{v_y}, dw_{v_z})$, что показывает, что вероятности каждой из составляющих скорости также не зависят друг от друга.

Если система состоит из молекул (например, многоатомный газ), то, кроме распределения Максвелла для отдельных атомов, то же распределение Максвелла (17,3) имеет место для поступательного движения молекул, т. е. для движения их центров инерции. Действительно, из механики известно, что кинетическую энергию молекулы можно написать в виде суммы энергии поступательного движения $\frac{MV^2}{2}$ (где M — полная масса, в данном случае — полная масса молекулы, а V — скорость центра инерции) и энергии относительного движения атомов в молекуле. Поэтому вероятность для скоростей молекулы можно опять разбить на произведение вероятности для поступательной скорости и вероятности относительных скоростей атомов внутри молекулы. При этом первая будет иметь вид (17,3), где под m надо будет понимать полную массу молекулы, а под v_x, v_y, v_z — компоненты скорости центра инерции.

Из (17,3) легко получить распределение вероятностей для абсолютных значений $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ скорости. Для этого мы должны просуммировать вероятности всех скоростей, которые имеют одинаковую (вернее, лежащую между v и $v + dv$) абсолютную величину, независимо от значения их компонент. Поскольку экспоненциальный множитель в (17,3) зависит только от абсолютной величины скорости ($v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$), то мы должны просто написать вместо $dw_{v_x} dv_y dv_z$ тот объем „пространства скоростей“, все точки которого соответствуют значениям скорости между v и $v + dv$. Это, очевидно, объем, заключенный между двумя сферическими поверхностями с радиусами v и $v + dv$, т. е. $4\pi v^2 dv$. Мы получаем, таким образом, распределение вероятностей для абсолютного значения скорости в виде

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2\Theta}} v^2 dv. \quad (17,4)$$

Если исследуемая система представляет собой идеальный газ, состоящий из N одинаковых молекул, то вместо распределения вероятностей для компонент скорости (17,3) или для ее абсолютного значения (17,4) можно написать число молекул газа, имеющих скорости в данном интервале (например, между v_x, v_y, v_z и $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$). Если газ многоатомный, то под скоростью мы будем подразумевать скорость центра инерции молекулы, а под координатами — координаты центра инерции молекулы.

Предположим, что газ не находится во внешнем поле. Тогда (16,9) и (16,10) дают число молекул, обладающих импульсами и координатами

в данных дифференциальных интервалах, в виде

$$dN_{p_x p_y p_z} = c e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\theta}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz.$$

Если газ многоатомный, то в $d\tau$ входят дифференциалы всех импульсов и координат, а не только относящихся к центрам инерции. Однако по всем остальным можно проинтегрировать, так как мы интересуемся распределением только по импульсам и координатам центров инерции.

Входящая в эту формулу постоянная c определяется совершенно аналогично тому, как мы находили постоянную в (17,3). При этом нужно иметь в виду, что интегрировать по $dx dy dz$ надо, очевидно, по всему объему V , занимаемому газом, причем интегрирование дает просто этот объем, так как в подынтегральную функцию x, y, z не входят. Мы получим тогда

$$dN_{v_x v_y v_z} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz. \quad (17,5)$$

Это — число молекул, находящихся в элементе объема $dx dy dz$ и имеющих скорости (скорости центра инерции) в интервале dv_x, dv_y, dv_z .

Аналогично тому, как мы перешли от (17,3) к (17,4), можно и от (17,5) перейти к распределению молекул по абсолютным значениям скорости, т. е.

$$dN_{vxyz} = \frac{N}{V} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv dx dy dz. \quad (17,6)$$

Различные применения этих формул приведены в задачах к этому параграфу.

Задачи

1. Найти среднее значение квадрата декартовой компоненты скорости. Решение. Согласно определению средних значений и пользуясь (17,3) находим 1)

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \frac{kT}{m}. \end{aligned}$$

1) Встречающиеся в этой и в других задачах интегралы вида $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$ вычисляются следующим образом. Подстановка $ax^2 = y$ дает

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx = \frac{1}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right).$$

2. Найти среднее значение n -й степени абсолютной величины скорости. Решение. Пользуясь (17,4), находим

$$\overline{v^n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^{n+2} dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{-\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

В частности, если n — четное число ($n = 2r$), то $\overline{v^{2r}} = \left(\frac{kT}{m}\right)^r (2r+1)!!$. Если же

$n = 2r+1$, то $\overline{v^{2r+1}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}} (r+1)!$

3. Найти флуктуацию скорости.

Решение. Согласно (2,5) квадрат флуктуации скорости равен

$$\overline{(v - \overline{v})^2} = (\Delta v)^2 = \overline{v^2} - \overline{v}^2.$$

Пользуясь результатом задачи 2 для $n = 1$ и $n = 2$, находим

$$(\Delta v)^2 = \frac{kT}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi}\right).$$

4. Найти среднюю энергию, средний квадрат энергии и флуктуацию энергии молекулы одноатомного идеального газа.

Решение. Для одноатомного газа $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$; поэтому (пользуясь результатами задачи 2)

$$\overline{\varepsilon} = \frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3kT}{2}, \quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{m^2}{4} \overline{v^4} = \frac{15}{4} k^2 T^2, \quad (\Delta\varepsilon)^2 = \overline{\varepsilon^2} - \overline{\varepsilon}^2 = \frac{3}{2} k^2 T^2.$$

5. Найти распределение молекул одноатомного газа по энергии (т. е. число молекул, обладающих энергией между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$).

Решение. Подставляя в (17,6) $v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$ и интегрируя по всем координатам (т. е. по $dx dy dz$), находим

$$dN_{\varepsilon} = N \frac{2}{V \pi k^3 T^3} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

6. Найти число молекул одноатомного газа, имеющих энергию $\varepsilon \geq \varepsilon_0$. При этом $\varepsilon_0 \gg kT$.

В частности, если $n = 2r$ и $r > 0$, то $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2r} dx = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2r+1}}}$, где

$(2r-1)!! = 1.3.5 \dots (2r-1)$. Если $r = 0$, то $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$. Если же

$n = 2r+1$, то $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^{2r+1} dx = \frac{r!}{2a^{r+1}}$. Тот же интеграл в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ равен во втором случае нулю, а в первом — удвоенному интегралу от 0 до ∞ .

Решение. Искомое число равно согласно результату задачи 5

$$N_{\epsilon > \epsilon_0} = N \frac{2}{\sqrt{\pi k^3 T^3}} \int_{\epsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon.$$

Поскольку $\epsilon_0 \gg kT$, то в области интегрирования экспоненциальный множитель в подинтегральном выражении мал и быстро уменьшается с увеличением ϵ . Поэтому можно приближенно вместо $\sqrt{\epsilon}$ написать $\sqrt{\epsilon_0}$ и вынести за знак интеграла. Интегрируя, мы получаем тогда

$$N_{\epsilon > \epsilon_0} = N \frac{2}{\sqrt{\pi kT}} \sqrt{\epsilon_0} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}.$$

7. Найти распределение вероятностей для компоненты скорости атома, перпендикулярной данной оси.

Решение. В (17,3) переходим к цилиндрическим координатам в пространстве скоростей, т. е. вводим вместо декартовых компонент скорости ее составляющие по данной оси v_z , перпендикулярную к ней v_r и „полярный угол“ φ (при этом $v_y = v_r \cos \varphi$, $v_x = v_r \sin \varphi$). Тогда вместо $dv_x dv_y dv_z$ надо писать элемент объема в цилиндрических координатах, т. е. $v_r dv_r dv_z d\varphi$. В показателе надо вместо $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ писать теперь $v_z^2 + v_r^2$. Тогда получим

$$dw_{v_r v_z \varphi} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_z^2 + v_r^2)}{2kT}} v_r dv_r dv_z d\varphi.$$

Поскольку мы ищем распределение только по v_r , то по dv_z и $d\varphi$ надо проинтегрировать (по $d\varphi$ — от 0 до 2π , а по dv_z — от $-\infty$ до $+\infty$), и мы получим

$$dw_{v_r} = \frac{m}{kT} e^{-\frac{mv_r^2}{2kT}} v_r dv_r.$$

8. Найти распределение вероятностей для угловых скоростей вращения молекулы.

Решение. Кинетическая энергия вращения молекулы с главными моментами инерции J_1, J_2, J_3 есть $\epsilon_{вр} = \frac{J_1 \Omega_1^2 + J_2 \Omega_2^2 + J_3 \Omega_3^2}{2}$, где $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ — проекции угловой скорости вращения на главные оси инерции. Соответствующие $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ обобщенные импульсы (моменты) M_1, M_2, M_3 определяются из $M_i = \frac{\partial \epsilon_{вр}}{\partial \Omega_i} = J_i \Omega_i$. Подставляя их в $\epsilon_{вр}$, находим

$$\epsilon_{вр} = \frac{M_1^2}{2J_1} + \frac{M_2^2}{2J_2} + \frac{M_3^2}{2J_3}.$$

Поскольку энергия вращения входит в полную кинетическую энергию молекулы в качестве слагаемого, то вероятность для $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ (или M_1, M_2, M_3) не зависит от вероятности для остальных скоростей, и потому можно написать отдельно

$$dw_{M_1, M_2, M_3} = A e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{M_1^2}{J_1} + \frac{M_2^2}{J_2} + \frac{M_3^2}{J_3} \right)} dM_1 dM_2 dM_3.$$

Условие нормировки определяет A как $A = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} (J_1 J_2 J_3)^{-\frac{1}{2}}$. Переходя от M_1, M_2, M_3 к $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$, находим

$$dw_{\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3} = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{J_1 J_2 J_3} e^{-\frac{J_1 \Omega_1^2 + J_2 \Omega_2^2 + J_3 \Omega_3^2}{2kT}} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3.$$

9. Найти среднее значение квадрата проекции угловой скорости вращения молекулы на связанную с молекулой ось, направляющие косинусы которой относительно главных осей инерции суть α, β, γ .

Решение. Проекция угловой скорости на данную ось есть $\Omega' = \alpha \Omega_1 + \beta \Omega_2 + \gamma \Omega_3$, где $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ — проекции ее на оси инерции. Поскольку вероятности для $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ независимы (выражение $dw_{\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3}$, полученное в задаче 8, разбивается на произведение трех множителей, из которых каждый содержит только Ω_1 , или Ω_2 , или Ω_3), то $\overline{\Omega_i \Omega_k} = \overline{\Omega_i} \overline{\Omega_k} = 0$, так как каждое из $\overline{\Omega_i}$ равно нулю, и потому

$$\overline{\Omega'^2} = \alpha^2 \overline{\Omega_1^2} + \beta^2 \overline{\Omega_2^2} + \gamma^2 \overline{\Omega_3^2};$$

$\overline{\Omega_1^2}$ определяется из

$$\overline{\Omega_1^2} = \int \Omega_1^2 dw_{\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3} = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{J_1 J_2 J_3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega_1^2 e^{-\frac{J_1 \Omega_1^2 + J_2 \Omega_2^2 + J_3 \Omega_3^2}{2kT}} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3 = \frac{kT}{J_1}$$

и аналогично для $\overline{\Omega_2^2}$ и $\overline{\Omega_3^2}$. Таким образом

$$\overline{\Omega'^2} = kT \left(\frac{\alpha^2}{J_1} + \frac{\beta^2}{J_2} + \frac{\gamma^2}{J_3} \right).$$

10. Найти среднее значение квадрата проекции угловой скорости вращения молекулы на заданную в пространстве ось.

Решение. Поскольку все оси в пространстве равноценны, то средние значения квадратов проекций угловой скорости на любые три взаимно перпендикулярные оси равны между собой, причем каждое из них равно одной трети среднего значения квадрата абсолютной величины угловой скорости. Последнее же равно сумме $\overline{\Omega^2} = \overline{\Omega_1^2} + \overline{\Omega_2^2} + \overline{\Omega_3^2}$ или согласно задаче 9 $\overline{\Omega^2} = kT \left(\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} + \frac{1}{J_3} \right)$. Поэтому искомое среднее значение квадрата проекции угловой скорости на любую ось равно $\frac{kT}{3} \left(\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} + \frac{1}{J_3} \right)$.

11. Найти распределение вероятностей для энергии вращения молекулы.

Решение. В $dw_{\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3}$ (задача 8) введем переменные $\xi = \Omega_1 \sqrt{J_1}$, $\eta = \Omega_2 \sqrt{J_2}$, $\zeta = \Omega_3 \sqrt{J_3}$, при этом $\epsilon_{вр} = \frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{2} = \frac{\rho^2}{2}$, где $\rho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, и мы получим

$$dw_{\xi, \eta, \zeta} = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon_{вр}}{kT}} d\xi d\eta d\zeta.$$

Для того чтобы получить распределение по $\epsilon_{вр}$, надо проинтегрировать по объему в пространстве ξ, η, ζ , точки которого соответствуют значению ρ между ρ и $\rho + d\rho$. Это — объем между сферами с радиусами ρ и $\rho + d\rho$, т. е. $4\pi \rho^2 d\rho = 4\pi \sqrt{2\epsilon_{вр}} d\epsilon_{вр}$. Таким образом

$$dw_{\epsilon_{вр}} = 2\pi (\pi kT)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon_{вр}}{kT}} \sqrt{\epsilon_{вр}} d\epsilon_{вр}.$$

12. Найти распределение вероятностей по энергии для молекул n -атомного идеального газа, внутри которых атомы совершают малые колебания.

Решение. Энергия молекулы равна сумме ее кинетической энергии и потенциальной. Первая выражается квадратичной функцией $3n$ импульсов, а вторая — квадратичной функцией $3n - 6$ или $3n - 5$ координат (всего координат $3n$; из них три соответствуют поступательному, а две или три — вращательному движению молекулы как целого — соответственно тому, находится ли все атомы на одной прямой или нет; колебательных координат всего поэтому $3n - 6$

или $3n - 5$). Полное число независимых переменных энергии обозначим буквой $r = 6n - 6$ или $r = 6n - 5$; при $n = 1$, $r = 3$. Энергия молекулы имеет тогда

$$\epsilon = \sum_{i,k} a_{ik} q_i q_k + \sum_{i,k} b_{ik} p_i p_k.$$

Для того чтобы найти распределение по ϵ , надо проинтегрировать по «объему» r -мерного пространства $q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots$, точки которого соответствуют значению ϵ между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$. Из соображений размерности можно заключить, что при этом мы получим

$$d\omega_\epsilon = A e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{r}{\epsilon^2} d\epsilon.$$

Постоянная A определяется из условия нормировки в виде

$$A = \frac{1}{r} \Gamma\left(\frac{r}{2}\right).$$

13. Найти среднюю энергию, средний квадрат энергии и ее флуктуацию для n -атомной молекулы (см. задачу 12).

Решение. Пользуясь результатом задачи 12, находим

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{(kT)^{\frac{r}{2}} \Gamma\left(\frac{r}{2}\right)} \int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{r}{\epsilon^2} d\epsilon = kT \frac{\Gamma\left(\frac{r}{2} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{r}{2}\right)} = \frac{rkT}{2}.$$

Аналогично находим

$$\overline{\epsilon^2} = \frac{1}{(kT)^{\frac{r}{2}} \Gamma\left(\frac{r}{2}\right)} \int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{r}{\epsilon^2} \epsilon^2 d\epsilon = \frac{k^2 T^2}{2} \left(r + \frac{r^2}{2}\right).$$

Отсюда флуктуация

$$\overline{(\epsilon - \bar{\epsilon})^2} = \overline{(\Delta\epsilon)^2} = \overline{\epsilon^2} - \bar{\epsilon}^2 = \frac{rk^2 T^2}{2}.$$

§ 18. Столкновения

Молекулы газа, заключенного в некотором сосуде, сталкиваются, вообще говоря, со стенками этого сосуда. Можно поставить вопрос о том, чему равно число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки за единицу времени. Это число легко найти для идеального газа с помощью результатов, полученных в предыдущем параграфе.

Выберем какой-нибудь элемент поверхности стенки сосуда и введем систему координат с осью z , направленной перпендикулярно к этому элементу поверхности (который, очевидно, можно теперь написать в виде $dx dy$). Из молекулы газа в единицу времени долетят до стенки сосуда, т. е. столкнутся с ней, только те, координаты z которых (для многоатомных газов под координатами подразумеваются, очевидно, координаты центра инерции молекулы) не больше, чем компонента их скорости по этой оси (которая, конечно, должна к тому же быть направлена к стенке, а не в противоположную сторону). Поэтому из всех молекул с данной компонентой скорости v_z по оси z , находящихся в выделенном нами объеме, долетят до стенки в единицу времени только те, координата z которых меньше или равна v_z .

Число $dn_{v_x v_y v_z}$ столкновений молекул с элементом $dx dy$ поверхности стенки в единицу времени, при которых компоненты скорости лежат между v_x, v_y, v_z и $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$, получится, следовательно, если проинтегрировать (17,5) по координате z от нуля до v_z . Для того чтобы найти число ударов об единицу поверхности, надо еще проинтегрировать по $dx dy$, т. е. по этой поверхности. Мы получим тогда

$$dn_{v_x v_y v_z} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} v_z dv_x dv_y dv_z. \quad (18,1)$$

Найдем теперь число столкновений в единицу времени молекул идеального газа не со стенкой сосуда, а друг с другом. Для этого, однако, необходимо найти предварительно распределение молекул по их скоростям (скорость есть везде скорость центра инерции) относительно друг друга.

Другими словами, вместо того чтобы иметь дело с отдельными молекулами, мы каждый раз рассматриваем относительное движение пары молекул, причем не интересуемся движением их общего центра инерции. Из механики известно, что энергия относительного движения двух материальных частиц (с массами m_1 и m_2) равна $\frac{\mu v'^2}{2}$, где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — их «приведенная масса», а v' — относительная скорость. Поэтому распределение молекул идеального газа по относительным скоростям и координатам центра инерции имеет такой же вид, как и распределение по абсолютным скоростям (17,6), но только вместо m стоит приведенная масса μ . Поскольку все молекулы одинаковы, то $\mu = \frac{m}{2}$, и мы получаем

$$dN_{v'xyz} = \frac{N}{V} \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2} \left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv'^2}{4kT}} v'^2 dv' dx dy dz. \quad (18,2)$$

Столкновения молекул друг с другом могут сопровождаться, вообще говоря, различными процессами — например, отклонением их (рассеянием) под определенным углом, распадением на атомы и т. д. Процессы, происходящие при столкновениях, принято характеризовать их «эффективными сечениями». А именно, эффективным сечением для некоторого процесса называется отношение числа столкновений, сопровождавшихся этим процессом, к потоку частиц. Для столкновений с заданной скоростью, происходящих в течение единицы времени, поток равен плотности частиц исходящих в течение единицы времени, поток равен плотности частиц с этой скоростью (т. е. их числу в единице объема), помноженной на их скорость. Поэтому число столкновений (в единицу времени), испытываемых одной данной молекулой с остальными, с относительной скоростью между v и $v' + dv'$, сопровождающихся некоторым процессом с эффективным поперечником σ , равно [плотность молекул с данной относительной скоростью равна $dN_{v'xyz}$ из (18,2), деленному на элемент объема $dx dy dz$]

$$dn_{v'} = \frac{N}{V} \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \sigma e^{-\frac{mv'^2}{4kT}} v'^3 dv'. \quad (18,3)$$

$\sigma = \frac{\text{число столкновений}}{\text{потоком частиц}}$

ЗАДАЧИ

1. Найти полное число ударов молекул идеального газа об единицу поверхности стенки сосуда в единицу времени.

Решение. Интегрируя (18, 1) по всем скоростям v_z от 0 до ∞ (от $-\infty$ до ∞ интегрировать не нужно, так как при этом молекула летит в сторону, против положительной стенки, и, следовательно, не столкнется с ней) и по v_x и v_y от $-\infty$ до $+\infty$, находим

$$n = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_0^{\infty} v_z e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

2. Найти число ударов молекул газа об единицу поверхности в единицу времени, при которых угол между направлением скорости молекулы и нормалью к поверхности стенки лежит между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$.

Решение. Переходим в (18, 1) к сферическим координатам в пространстве скоростей ($v_x = v \sin \vartheta \cos \varphi$, $v_y = v \sin \vartheta \sin \varphi$, $v_z = v \cos \vartheta$), т. е. вместо $dv_x dv_y dv_z$ пишем $v^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dv$, а вместо v_z пишем $v \cos \vartheta$, где v — абсолютная величина скорости, а ϑ — угол, образуемый ею с нормалью к поверхности стенки. Интегрируя по $d\varphi$ от 0 до 2π , находим тогда

$$dn_{v, \vartheta} = \frac{N}{V} 2\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta dv.$$

Для того чтобы найти число ударов, происходящих под данным углом к нормалью надо проинтегрировать по всем возможным значениям v , т. е. от 0 до ∞ . Это дает

$$dn_{\vartheta} = \frac{N}{V} \left(\frac{2kT}{m\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta.$$

3. Найти число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки в единицу времени, при которых абсолютная величина скорости лежит между v и $v + dv$.

Решение. Выражение (а) задачи 2 надо проинтегрировать теперь по $d\vartheta$ в пределах от 0 до $\frac{\pi}{2}$ (если $\frac{\pi}{2} < \vartheta < \pi$, то скорость направлена не к стенке, а от нее). Это дает

$$dn_v = \frac{N}{V} \pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv.$$

4. Найти полную энергию молекул одноатомного газа, ударяющихся об единицу поверхности стенки в единицу времени.

Решение. Энергия, с которой молекула сталкивается со стенкой, есть $\frac{mv^2}{2}$. Умножая ее на число столкновений с данной скоростью, полученное в задаче 3, и интегрируя по dv , находим

$$E_{\text{уд}} = \frac{N m \pi}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^5 dv = \frac{N}{V} \pi \frac{m}{2} \left(\frac{2kT}{m\pi} \right)^{\frac{3}{2}}$$

5. Найти число столкновений одной молекулы с остальными в единицу времени. При этом молекулы считаются твердыми шарами с радиусом r .

Решение. Эффективное сечение столкновений молекул друг с другом (независимо от того, каким процессом оно сопровождается; при этом столкн

... считаются две молекулы, прошедшие друг от друга на расстоянии, меньшем или равном $2r$, — расстояние берется между центрами шаров) будет теперь $\pi (2r)^2 = 4\pi r^2$. Подставляя это в (18, 3) и интегрируя по v' , находим

$$n' = 2\pi r^2 \frac{N}{V} \left(\frac{m}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv'^2}{4kT}} v'^3 dv' = 16r^2 \sqrt{\frac{\pi kT N}{m V}}.$$

6. Найти число столкновений молекул друг с другом (отнесенное к одной молекуле) с относительной энергией большей, чем ϵ'_0 (молекулы считать шарами). Решение. Подставляя в (18, 3) $\epsilon' = \frac{mv'^2}{4}$, находим число столкновений

молекул с энергией между ϵ' и $\epsilon' + d\epsilon'$:

$$dn'_{\epsilon'} = \frac{N}{V} \frac{16\pi^2 r^2}{m^2} \left(\frac{m}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon'}{kT}} \epsilon' d\epsilon'.$$

Интегрируя это выражение по $d\epsilon'$ от ϵ'_0 до ∞ , находим

$$n'_{\epsilon' > \epsilon'_0} = \frac{N}{V} 16r^2 \left(\frac{\pi}{mkT} \right)^{\frac{1}{2}} (\epsilon'_0 + kT) e^{-\frac{\epsilon'_0}{kT}}.$$

§ 19. Вращающиеся тела

Если какое-нибудь тело находится во внешнем поле, которое изменяется со временем, то это тело, вообще говоря, не может находиться в статистическом равновесии¹⁾.

Движущееся как целое тело может всегда быть описано в такой системе координат, где оно покоится. Однако переход от неподвижной системы координат к системе координат, движущейся вместе с данным телом, как известно из механики, равносильно появлению некоторого внешнего поля, действующего на тело. При этом, если движение тела неравномерно, то, вообще говоря, это эквивалентное движению поле будет тоже переменным. Поэтому статистику нельзя применять (за исключением нескольких случаев, о которых будет сейчас сказано) к любым движениям системы как целого (если они опять-таки переменны недостаточно медленно).

Исключение составляют случаи поступательного равномерного и равномерно ускоренного движения, а также равномерное вращение. Действительно, равномерное движение согласно принципу Галилея вообще никак не отражается на динамических свойствах системы; равномерно ускоренное же движение, как известно из механики, эквивалентно постоянному однородному внешнему полю, направленному противоположно ускорению с напряженностью, равной этому ускорению. К системе же, находящейся в постоянном поле, вполне может быть применена статистика. Что касается равномерного вращения, то мы сейчас покажем, что оно тоже отражается на статистических свойствах системы только как некоторое дополнительное постоянное внешнее поле.

1) Исключение могут представить случаи, когда поле изменяется настолько медленно, что в системе успевает в каждый момент установиться равновесие.

Итак, рассмотрим некоторое тело, равномерно вращающееся вокруг неподвижной оси с угловой скоростью Ω . Если, кроме неподвижной системы координат, ввести систему координат, связанную с вращающимся телом, то скорость V какой-нибудь частицы тела в первой из этих систем выражается через ее же скорость v во второй системе посредством соотношения $V = v + [\Omega r]$, где r — радиус-вектор данной частицы во вращающейся системе координат. Кинетическая энергия этой частицы равна $\frac{mV^2}{2} = \frac{mv^2}{2} + mv[\Omega r] + \frac{m[\Omega r]^2}{2}$. Поэтому функция Лагранжа для всего вращающегося тела есть

$$L = \frac{1}{2} \sum mv^2 + \sum mv[\Omega r] + \frac{1}{2} \sum m[\Omega r]^2 - U,$$

где \sum обозначает суммирование по всем частицам тела, а U — потенциальная энергия тела (индексы у m , v и r мы для краткости опускаем). Импульс данной частицы

$$p = \frac{\partial L}{\partial v} = mv + m[\Omega r], \quad (19,1)$$

а энергия тела

$$E(v, r) = \sum pv - L = \frac{1}{2} \sum mv^2 - \frac{1}{2} \sum m[\Omega r]^2 + U. \quad (19,2)$$

Распределение Гиббса для вращающегося тела имеет поэтому вид

$$\rho d\Gamma = Ae^{-\frac{1}{2kT} \sum mv^2 + \frac{1}{2kT} \sum m[\Omega r]^2 - \frac{U}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots \\ \dots dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} dp_{2x} dp_{2y} dp_{2z} \dots$$

Но, как видно из (19,1), $dp_{1x} = m dv_{1x}$, $dp_{1y} = m dv_{1y}$ и т. д., так как при нахождении дифференциалов импульсов координаты считаются постоянными. Поэтому

$$\rho d\Gamma = Be^{-\frac{1}{2kT} \sum mv^2 + \frac{1}{2kT} \sum m[\Omega r]^2 - \frac{U}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} \dots \quad (19,3)$$

Таким образом распределение имеет такой же вид, как и для невращающегося тела, причем имеется только дополнительное внешнее поле с потенциальной энергией, зависящей лишь от координат частиц r и равной $-\sum \frac{m[\Omega r]^2}{2}$. Эту часть энергии обычно называют центробежной энергией.

Заметим в связи со сказанным еще следующее. Если какое-нибудь тело свободно вращается вокруг некоторой оси, которая не является его осью инерции, то, как известно из механики, ось вращения будет перемещаться. Поэтому и эквивалентное этому вращению поле будет переменным, и, следовательно, такое состояние не может быть равновесным. Поэтому такое движение будет неустойчивым и будет стремиться перейти во вращение вокруг одной из главных осей инерции.

Подставляя в (19,2) скорости v , выраженные через импульсы p согласно (19,1), мы находим, пользуясь известной формулой векторной алгебры,

$$E(r, p) = \frac{1}{2} \sum \frac{p^2}{m} + U - \Omega \sum [r, p] = \frac{1}{2} \sum \frac{p^2}{m} + U - \Omega M, \quad (19,4)$$

где $M = \sum [rp]$ есть полный момент импульса тела. Импульс каждой частицы в неподвижной системе координат есть mV ; из (19,1) видно, что он равен импульсу p в системе координат, связанной с телом. Поэтому полная энергия тела, т. е. энергия в неподвижной системе координат, есть $E_{\text{полн}}(p, r) = \frac{1}{2} \sum \frac{p^2}{m} + U$, и (19,4) дает

$$E(p, r) = E_{\text{полн}}(p, r) - \Omega M(p, r). \quad (19,5)$$

Отсюда находим, что

$$\frac{\partial E(p, r)}{\partial \Omega} = -M(p, r).$$

Усредняя это равенство по координатам и импульсам частиц, находим [принимая во внимание (9,3)]

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \Omega}\right)_S = -M, \quad (19,6)$$

где S — энтропия тела.

Таким образом для вращающихся тел термодинамическое тождество должно быть дополнено членом $-M d\Omega$, т. е. имеет вид

$$dE = T dS - M d\Omega. \quad (19,7)$$

Дифференцируя (19,5) и подставляя (19,7), находим

$$dE_{\text{полн}} = T dS + \Omega dM. \quad (19,8)$$

Для свободной энергии $F = E - TS$ можно написать на основании (19,7)

$$dF = -S dT - M d\Omega. \quad (19,9)$$

Для малых угловых скоростей вращения F можно разложить в ряд по степеням Ω . При этом членов первого порядка в разложении не будет, так как изменение знака угловой скорости равносильно изменению знака Ω времени, а уравнения механики инвариантны по отношению к такой замене. Ограничиваясь членами второго порядка, можно написать F в виде

$$F = F_0 - \frac{J_{ik} \Omega_i \Omega_k}{2} \quad (19,10)$$

(под индексами i, k подразумевается суммирование; $i, k = 1, 2, 3$). Поскольку $\frac{\partial F}{\partial \Omega} = -M$, то $M_i = J_{ik} \Omega_k$, т. е. J_{ik} — компоненты тензора инерции относительно выбранных осей координат.

Мы видели, что тело всегда стремится вращаться вокруг одной из главных осей инерции. Если Ω — угловая скорость вращения вокруг

этой оси, а J — момент инерции относительно той же оси, то (19) приобретает простой вид:

$$F = F_0 - \frac{J\Omega^2}{2}.$$

С другой стороны, свободная энергия стремится к минимуму. Из этого видно, что устойчивым будет вращение вокруг той из главных осей инерции, относительно которой момент инерции тела наибольший.

§ 20. Идеальный газ во внешнем поле

Выведенные в § 17 формулы (17,5) и (17,6) относились к идеальному газу, не находящемуся во внешнем поле. В случае наличия последнего в общей формуле распределения Больцмана (16,10) вместо ϵ надо писать сумму кинетической энергии ϵ_k , потенциальной энергии ϵ_b взаимодействия атомов внутри молекулы и, наконец, потенциальной энергии ϵ молекулы во внешнем поле: $\epsilon = \epsilon_k + \epsilon_b + U$. При этом ϵ_k зависит, конечно, только от импульсов, а ϵ_b — от относительных координат атомов внутри молекулы. Что же касается U , то она может, вообще говоря, зависеть от координат всех атомов молекулы.

Однако в большом числе случаев, — а именно, вообще говоря, если поле однородно (по крайней мере, настолько однородно, что на протяжении размеров молекулы заметно не меняется), — можно утверждать, что U зависит только от координат центра инерции молекулы, которые мы обозначим через x, y, z . Энергия же ϵ_b , очевидно, как раз от этих координат не зависит.

Количество молекул в фазовом объеме $d\tau$ будет согласно (16,9) и (16,10)

$$dN = ce^{-\frac{\epsilon_k + \epsilon_b + U}{kT}} d\tau.$$

Для того чтобы найти распределение молекул только по координатам центра инерции, надо проинтегрировать по всем дифференциалам, входящим в $d\tau$ (т. е. по всем импульсам и координатам), за исключением $dx dy dz$. Поскольку от x, y, z зависит только $U(x, y, z)$, то мы при этом получим

$$dN_{xyz} = n_0 e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dx dy dz, \quad (20,1)$$

где буквой n_0 обозначена постоянная, возникшая благодаря интегрированию, вместе с первоначальной постоянной c . Формула (20,1) определяет, следовательно, количество молекул в элементе пространственного объема $dx dy dz$ газа, находящегося в равновесии во внешнем поле. При этом

$$n = n_0 e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} \quad (20,2)$$

есть, очевидно, плотность газа в пространстве, а n_0 — плотность в точках, где $U(x, y, z) = 0$. Формула (20,1) или (20,2) носит название *формулы Больцмана*.

Предположим, что внешнее поле таково, что в бесконечности $U(x, y, z)$ обращается в нуль или имеет некоторое конечное значение. Из (20,1) видно, что в обоих этих случаях плотность молекул в бесконечности

имеет некоторое конечное значение (а именно $n_0 e^{-\frac{U_\infty}{kT}}$). Однако конечное количество газа не может быть распределено по бесконечному объему неисчезающей нигде плотностью. Отсюда видно, что в таком поле газ не может находиться в равновесии и будет непрерывно рассеиваться в пространстве. Другими словами, внешнее поле не может собрать газа в конечном объеме. Это относится, в частности, к земной атмосфере, так как гравитационное поле земли на бесконечности равно нулю. Поэтому атмосфера не может находиться в статистическом равновесии и непрерывно рассеивается в пространство.

Задачи

1. Найти число молекул газа, находящегося в поле тяжести, в бесконечном конусе с вершиной на поверхности земли, углом 2α при вершине и осью, направленной вертикально.

Решение. Число молекул в объеме $dx dy dz$ равно [см. (20,2)] $n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} dx dy dz$. Для потенциальной энергии молекулы мы берем выражение mgz (z — высота над поверхностью земли). Введем вместо декартовых координат x, y, z цилиндрические координаты r, z, φ . Тогда вместо $dx dy dz$ надо писать $r dr dz d\varphi$. Интегрируя по всему объему конуса, находим

$$N = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^{z \operatorname{tg} \alpha} n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} r dr dz d\varphi = 2\pi n_0 \left(\frac{kT}{mg}\right)^3 \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

2. Найти распределение газа в зависимости от расстояния до оси в цилиндре с радиусом R , вращающемся вокруг своей оси с угловой скоростью Ω (всего в цилиндре N молекул).

Решение. В § 19 было показано, что вращение системы как целого эквивалентно внешнему полю, зависящему только от расстояния r до оси вращения; потенциальная энергия в этом поле есть центробежная энергия, т. е. $-\frac{m\Omega^2 r^2}{2}$. Количество молекул в элементе объема $r dr dz d\varphi$ (мы выбираем цилиндрические координаты с осью z по оси цилиндра):

$$dN_{r z \varphi} = A e^{\frac{m\Omega^2 r^2}{2kT}} r dr dz d\varphi.$$

Поскольку мы ищем распределение только по r , то по $d\varphi$ и dz нужно проинтегрировать, что даст новую постоянную. Обозначая ее вместе с A одной буквой, имеем

$$dN_r = B e^{\frac{m\Omega^2 r^2}{2kT}} r dr.$$

B определяется из условия, что полное число молекул равно N , т. е.

$$B \int_0^R e^{\frac{m\Omega^2 r^2}{2kT}} r dr = N, \text{ откуда}$$

$$\frac{1}{B} = \frac{kT}{N m \Omega^2} \left(e^{\frac{m\Omega^2 R^2}{2kT}} - 1 \right).$$

ГЛАВА V

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

§ 21. Общие формулы

Все выведенные в главе III соотношения относились к любым макроскопическим системам, независимо от их конкретных свойств. В этой главе мы определим различные термодинамические величины, фигурировавшие в этих соотношениях, для некоторых конкретных физических тел.

Предварительно, однако, необходимо выяснить связь между входящими в распределение Гиббса (16,3) постоянной A и термодинамическими величинами. Для этого подставим (16,3) в определение энтропии (6,8). Мы получим при этом

$$s = -\ln A + \frac{E(p, q)}{\theta}.$$

Обозначая среднюю энергию $\overline{E(p, q)}$, как мы это всегда делали, проставив E , перепишем это в виде

$$\ln A = \frac{E - \theta s}{\theta};$$

сравнивая это с (14,5), находим, что $\ln A = \frac{F}{\theta}$, где F — свободная энергия системы, для которой пишется распределение (16,3). Поэтому распределение Гиббса (16,3) можно написать в виде

$$\rho = e^{-\frac{F - E(p, q)}{\theta}}. \quad \text{— распр. Гиббса (21,1)}$$

Это и есть вид, в котором оно наиболее часто употребляется. Условие нормировки напишется теперь в виде

$$\int e^{-\frac{F - E(p, q)}{\theta}} d\Gamma = 1. \quad (21,2)$$

Поскольку $e^{-\frac{F}{\theta}}$ не зависит от координат и импульсов системы, этот множитель можно вынести за знак интеграла и переписать (21,1) в виде

$$e^{-\frac{F}{\theta}} = \int e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} d\Gamma. \quad (21,3)$$

Отсюда легко определить свободную энергию F . Логарифмируя, находим

$$F = -kT \ln \int e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} d\Gamma. \quad (21,4)$$

В таком виде эта формула может быть применена для вычисления свободной энергии любой системы. Заметим, что стоящий под логарифмом интеграл называют обычно „статистическим интегралом“ системы (по немецкой терминологии — Zustandsintegral).

В тех случаях, когда тело, к которому применяется (21,4), состоит из одинаковых молекул, необходимо сделать одно весьма существенное

замечание относительно интегрирования в (21,4) [как и в (21,2) (21,3)].

Легко видеть, что если переставить, например, какие-нибудь две молекулы (или больше) молекулы тела, то после перестановки в фазовом пространстве телу будет соответствовать другая точка, которая получится из первоначальной, если заменить значения координат и импульсов одной молекулы значениями координат и импульсов другой, и наоборот. Однако поскольку все молекулы тела одинаковы, то оба эти состояния будут физически неотличимы друг от друга. Другими словами, какому и тому же физическому состоянию тела соответствует несколько различных точек в фазовом пространстве. С другой стороны, совершенно необходимо под интегрированием в (21,2) подразумевать интегрирование только по всем физически различным состояниям тела. Только при этом условии имеет место мультипликативность ρ . Поэтому, если интегрирование распространено по всему фазовому пространству (т. е. по всем фазово-различным состояниям), то результат надо разделить на число фазовых точек, соответствующих одному и тому же физическому состоянию. Это число равно, очевидно, числу возможных перестановок всех N молекул тела друг с другом, т. е. $N!$

Разобьем $d\Gamma$, т. е. произведение дифференциалов всех импульсов и координат тела, на произведение $d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$, где $d\tau_i$ есть произведение дифференциалов импульсов и всех координат одной молекулы, т. е. элемент фазового объема для одной молекулы.

Для тел, состоящих из одинаковых молекул, надо, следовательно, написать (21,2) в виде

$$\int e^{-\frac{F - E(p, q)}{\theta}} \frac{d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N}{N!} = 1. \quad (21,5)$$

Соответственно (21,4) напишется теперь в виде

$$F = -kT \ln \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_N. \quad (21,6)$$

Если бы тело состояло из частиц различных родов, причем число частиц i -го рода есть N_i , то эта формула приняла бы вид

$$F = -kT \ln \frac{1}{N_1! N_2! \dots} \int e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{N_1 + N_2 + \dots} \quad (21,7)$$

ЗАДАЧА

Вывести термодинамическое тождество из условия нормировки (21,2) распределения Гиббса.

Решение. Левая часть равенства (21,2) есть функция от θ и от внешних параметров $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, характеризующих внешние условия, в которых находится система. Дифференцируем это равенство, принимая для краткости, что имеется только один параметр λ . Поскольку θ, F, λ не зависят от импульсов и координат, то можно написать

$$\frac{dF}{\theta} \int \rho d\Gamma - \frac{d\lambda}{\theta} \int \frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \rho d\Gamma + \frac{d\theta}{\theta} \int \frac{E(p, q, \lambda) - F}{\theta} \rho d\Gamma = 0.$$

По определению средних значений, а также из соотношения $\int p d\Gamma = 1$ получаем

$$dF - d\lambda \frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} + d\theta \frac{E(p, q, \lambda) - F}{\theta} = 0.$$

Подставляя (9,3) и $\sigma = \frac{E(p, q, \lambda) - F}{\theta}$, находим

$$dF = -\sigma d\theta - \Lambda d\lambda.$$

Если параметром λ является объем, то мы находим

$$dF = -S dT - p dV.$$

§ 22. Идеальный газ

Мы применим теперь (21,6) к идеальному газу, т. е. к системе, состоящей из молекул, взаимодействием между которыми можно пренебречь (см. § 16). По этой причине энергию идеального газа можно написать как сумму энергий ε_i каждой из N молекул, т. е. в виде

$$E(p, q) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (22,1)$$

где ε_i есть функция от координат и импульсов i -й молекулы.

Если подставить (22,1) в (21,6), то стоящий там статистический интеграл распадается на произведение статистических интегралов для каждой из молекул:

$$\int e^{-\frac{E(p, q)}{\theta}} d\tau_1 \dots d\tau_N = \int e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} d\tau_1 \dots \int e^{-\frac{\varepsilon_N}{\theta}} d\tau_N.$$

Но поскольку все молекулы одинаковы, то, очевидно, все эти интегралы равны друг другу, так как отличаются только обозначениями переменных в подинтегральных выражениях (каждый из интегралов распространяется по всему фазовому пространству молекулы). Поэтому можно опустить индекс i у ε_i и $d\tau_i$ и написать

$$\int e^{-\frac{E(p, q)}{\theta}} d\tau_1 \dots d\tau_N = \left(\int e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} d\tau \right)^N,$$

где ε и $d\tau$ суть энергия и элемент фазового объема одной из молекул, безразлично, какой именно (21,6), напишется теперь в виде

$$F = -kT \ln \frac{\left(\int e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} d\tau \right)^N}{N!} = -NkT \ln \int e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} d\tau + kT \ln N!$$

Поскольку N есть очень большое число (число молекул в газе), то для

определения $\ln N!$ можно воспользоваться формулой Стирлинга¹⁾. Соединяя оба члена в один, мы получаем тогда окончательно

$$F = -NkT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\tau. \quad (22,2)$$

Эта формула определяет свободную энергию идеального газа, состоящего из одинаковых молекул.

В том случае, когда никакого внешнего поля нет, энергия молекул идеального газа, очевидно, не зависит от координат ее центра инерции, т. е. ее расположения как целого. Поэтому интегрирование в (22,2) по этим координатам можно произвести, причем, поскольку интегрирование должно быть распространено по всем возможным значениям этих координат, т. е. по всему занимаемому газом объему, мы получим просто этот объем V . Обозначая посредством $d\tau'$ произведение дифференциалов всех импульсов и всех координат, за исключением трех координат центра инерции, мы получим из (22,2)

$$F = -NkT \ln \frac{eV}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\tau'. \quad (22,3)$$

Оставшийся здесь интеграл нельзя взять без конкретных предположений о свойствах молекулы, в частности, о зависимости ее энергии от координат и импульсов. Существенно, однако, что он представляет собой функцию только от температуры. Если обозначить $-kT \ln \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\tau'$ как некоторую функцию $f(T)$ от температуры, то (22,3) можно написать в виде

$$F = -NkT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T). \quad (22,4)$$

Несмотря на наличие в этой формуле неизвестной функции от температуры, из нее можно все же получить некоторые важные результаты о свойствах идеального газа не находящегося во внешнем поле.

Так, давление газа согласно (14,11) определяется как $p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V}$ или

$$pV = NkT. \quad (22,5)$$

Это соотношение широко известно как „уравнение состояния“ идеального газа или уравнение Клапейрона (Clapeyron). Его обычно пишут в виде

$$pV = RT, \quad (22,6)$$

где

$$R = Nk \quad (22,7)$$

¹⁾ Для большого числа N можно приближенно заменить сумму $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N$ интегралом $\int_0^N \ln x dx = N(\ln N - 1)$. Формула $\ln N! = N \ln \frac{N}{e}$, справедливая для больших чисел N , называется формулой Стирлинга.

Пользуясь (22, 10), находим изменение энтропии при изменении давления от p_1 до p_2 .
 $S_2 - S_1 = Nk \ln \frac{p_1}{p_2}$, а из (22, 5) — изменение объема $V_2 - V_1 = NkT_0 \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right)$.
 Отсюда находим

$$R_{\min} = NkT_0 \left[\ln \frac{p_2}{p_1} + p_0 \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) \right].$$

5. Два одинаковых идеальных газа с одинаковыми температурами T и числами частиц N , но с разными давлениями p_1 и p_2 (и объемами V_1 и V_2) находятся в сосудах. Затем сосуды соединяются. Найти изменение энтропии.

Решение. До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме энтропий, была [согласно (22, 10)] $S_0 = -Nk \ln p_1 p_2 - 2N\chi'(T)$. После соединения сосудов температура остается той же (как непосредственно следует из того, что энергия обоих газов сохраняется). Давление же определяется из соотношения $\frac{1}{p} = \frac{V_1 + V_2}{2NkT} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} \right)$. Энтропия теперь равна

$$S = 2Nk \ln \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} \right) - 2N\chi'(T).$$

Таким образом изменение энтропии

$$\Delta S = Nk \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2}.$$

6. Найти свободную энергию идеального газа, находящегося в цилиндрическом сосуде с радиусом R и длиной h , вращающемся вокруг своей оси с угловой скоростью Ω .

Решение. Как было показано в § 19 (см. также задачу 2 § 20), наличие вращения проявляется в появлении „центробежной энергии“ $-\frac{m\Omega^2 r^2}{2}$. По общей формуле (22, 2), находим

$$F = F_0 - NkT \ln \frac{2\pi}{\pi R^2 h} \int_0^R \int_0^h e^{\frac{m\Omega^2 r^2}{2kT}} r dr dz = F_0 - NkT \ln \frac{2kT}{m\Omega^2 R^2} \left(e^{\frac{m\Omega^2 R^2}{2kT}} - 1 \right),$$

где F_0 — свободная энергия невращающегося газа.

По формуле (19, 9) можно найти теперь момент вращения газа

$$M = -\frac{\partial F}{\partial \Omega} = -\frac{2NkT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1 - e^{-\frac{m\Omega^2 R^2}{2kT}}}.$$

Наконец, можно найти еще энергию во вращающейся системе координат

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = E_0 - \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2 \left(1 - e^{-\frac{m\Omega^2 R^2}{2kT}} \right)} + NkT$$

и полную энергию (см. § 19)

$$E_{\text{полн}} = E + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2 \left(1 - e^{-\frac{m\Omega^2 R^2}{2kT}} \right)} - NkT$$

(E_0 — энергия невращающегося газа).

§ 23. Идеальный газ, не находящийся в равновесии

Все предыдущее относилось к идеальному газу, находящемуся в состоянии статистического равновесия и потому описываемому распреде-

нием Гиббса. В частности, к этому же случаю относится и выражение (22, 9) для энтропии газа. Можно поставить вопрос о том, чему равна энтропия газа, находящегося в некотором макроскопическом состоянии, которое не является состоянием равновесия. Это можно сделать, если разделить, чему равен статистический вес такого состояния; тогда согласно (6, 6) его логарифм и будет энтропией в этом состоянии. Всякое состояние идеального газа можно характеризовать следующим образом. Разобьем фазовое пространство отдельной молекулы газа (все молекулы предполагаются одинаковыми) на ряд небольших участков $\Delta\tau_i$, ... (индексы 1, 2, ... относятся здесь, конечно, не к разным молекулам, а представляют собой номера различных участков одного и того же фазового пространства), содержащих все же большое количество молекул. Тогда состояние газа можно определить заданием чисел N_i молекул, находящихся в каждом из участков $\Delta\tau_i$ (если эти числа очень велики). При этом полное число молекул $N = \sum N_i$.

Статистический вес $\Delta\Gamma$ состояния, т. е. распределения молекул, характеризующегося определенным набором чисел N_i , есть величина фазового объема (в фазовом пространстве всего газа в целом), занимаемая газом, находящимся в этом состоянии (§ 6). Его можно написать в виде $\Delta\Gamma = \prod \Delta\Gamma_i$, где каждое из $\Delta\Gamma_i$ есть статистический вес для тех молекул, которые находятся в i -м участке $\Delta\tau_i$ своего фазового пространства. Поскольку число таких молекул равно N_i , то $\Delta\Gamma_i$ должно было бы быть $(\Delta\tau_i)^{N_i}$. Однако (по соображениям, аналогичным соображениям § 21) это выражение надо разделить еще на число перестановок $N_i!$ молекул друг с другом, т. е. на $N_i!$, так как такие перестановки не меняют состояния газа. Таким образом каждое из $\Delta\Gamma_i = \frac{(\Delta\tau_i)^{N_i}}{N_i!}$, а статистический вес состояния всего газа, равный произведению всех $\Delta\Gamma_i$, есть

$$\Delta\Gamma = \prod_i \frac{(\Delta\tau_i)^{N_i}}{N_i!}. \quad (23, 1)$$

Заметим кстати, что статистический метод в применении к идеальным газам, основывающийся на этом определении статистического веса, носит название *метода Больцмана*.

Зная статистический вес, легко найти энтропию

$$s = \ln \Delta\Gamma = \sum (N_i \ln \Delta\tau_i - \ln N_i!).$$

Если воспользоваться формулой Стирлинга (см. сноску на стр. 73), что мы имеем право сделать, так как числа N_i предполагаются достаточно большими, то эту формулу можно переписать в виде

$$s = \sum_i N_i \ln \frac{e^{\Delta\tau_i}}{N_i}. \quad (23, 2)$$

Здесь удобнее ввести вместо чисел N_i „плотности“ n_i их распределения по объемам $\Delta\tau_i$; согласно (16, 9) $N_i = n_i \Delta\tau_i$. Тогда (23, 2) напишется

в виде

$$\sigma = \sum_i n_i \Delta \tau_i \ln \frac{e}{n_i}.$$

Поскольку $\Delta \tau_i$ — небольшие участки и их число весьма велико, то можно заменить в этой формуле суммирование по различным участкам интегрированием по всему фазовому пространству (отдельной молекулы):

$$\left[\sigma = \int n \ln \frac{e}{n} d\tau \right] \quad (23,3)$$

где n есть плотность распределения молекул по фазовому пространству ($n d\tau$ есть число молекул в элементе фазового объема $d\tau$). Эта формула определяет энтропию идеального газа, находящегося в любом состоянии определенном распределением молекул по фазовому пространству.

В состоянии равновесия энтропия σ должна иметь максимальное значение (в применении к идеальному газу это положение иногда называют H -теоремой Больцмана). Наоборот, из требования, чтобы энтропия (23,3) была максимальна, можно найти распределение молекул в состоянии статистического равновесия. Для этого мы должны, следовательно, найти такое n , при котором интеграл (23,3) имеет максимум при дополнительных условиях

$$\int n d\tau = N, \quad (23,4)$$

$$\int n \varepsilon d\tau = E, \quad (23,5)$$

выражающих тот факт, что полное число молекул N и полная энергия E газа заданы. Следуя известному методу неопределенных коэффициентов Лагранжа, мы должны приравнять нулю вариацию интеграла (23,3), прибавив к ней предварительно вариации интегралов (23,4) и (23,5), умноженные на некоторые постоянные α и β . Мы получаем тогда

$$\delta \int n \ln \frac{e}{n} d\tau + \alpha \delta \int n d\tau + \beta \delta \int n \varepsilon d\tau = 0.$$

Производя вариацию, находим отсюда

$$\int \delta n \left(\ln \frac{e}{n} - 1 \right) d\tau + \alpha \int \delta n d\tau + \beta \int \varepsilon \delta n d\tau = 0$$

(варьируется распределение n) или

$$\int (-\ln n + \alpha + \beta \varepsilon) \delta n d\tau = 0.$$

Поскольку δn произвольно, то для того, чтобы интеграл был всегда тождественно равен нулю, необходимо, чтобы $-\ln n + \alpha + \beta \varepsilon = 0$ или

$$n = e^{\alpha + \beta \varepsilon}.$$

Это есть, очевидно, не что иное, как известное нам уже распределение Больцмана (16,10) причем постоянные α и β связаны с постоянной c и температурой Θ в (16,10), посредством $c = e^{\alpha}$, $\beta = -\frac{1}{\Theta}$. Таким образом распределение Больцмана для газа, находящегося в состоянии статистического

равновесия, действительно удовлетворяет условию максимальности энтропии в этом состоянии. Можно легко убедиться, что максимальное значение энтропии (23,3), достигаемое ею тогда, когда газ находится в равновесном состоянии, описываемом распределением Больцмана, как раз совпадает с ее значением, вытекающим из свободной энергии (22,2), определенной нами в § 22, исходя из распределения Гиббса (см. задачу 1 того параграфа).

Задачи

1. Найти свободную энергию газа в состоянии статистического равновесия, исходя из формулы (23,3) для энтропии.

Решение. Подставляя в (23,3) вместо n распределение Больцмана (16,10),

$$\sigma = \int C e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \left(\ln \frac{e}{C} + \frac{\varepsilon}{\Theta} \right) d\tau$$

и согласно условию нормировки (16,11) и определению средних значений

$$\sigma = N \ln \frac{e}{C} + N \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta}.$$

этого же условия нормировки (16,11) следует, что

$$C = \frac{N}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\tau}$$

$$\sigma = N \ln \frac{e}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\tau + N \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta}$$

позтому

$$N \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta} - \Theta \sigma = E - \Theta \sigma = F = -N \Theta \ln \frac{e}{N} \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\tau,$$

что совпадает с (22,2).

2. Определить изменение энтропии идеального газа при небольшом отклонении его распределения от распределения Больцмана.

Решение. Пусть n_0 есть больцмановская функция распределения, а действительное распределение n отличается от n_0 на малую функцию δn . Распределение n_0 нормировано так, что полное число частиц есть $\int n_0 d\tau$, а полная энергия $\int n_0 \varepsilon d\tau$. Поскольку, с другой стороны, полное число частиц и полная энергия должны быть $\int n d\tau$ и $\int n \varepsilon d\tau$, то, следовательно, $\int \delta n d\tau = 0$ и $\int \delta n \varepsilon d\tau = 0$.

Энтропия газа есть $\sigma = \int n \ln \frac{e}{n} d\tau$; подставляя сюда $n = n_0 + \delta n$ и разлагая подынтегральное выражение в ряд по δn , находим

$$\sigma = \int (n_0 + \delta n) \ln \frac{e}{n_0 + \delta n} d\tau = \sigma_0 - \int \ln n_0 \cdot \delta n d\tau - \frac{1}{2} \int \frac{(\delta n)^2}{n_0} d\tau,$$

где $\sigma_0 = \int n_0 \ln \frac{e}{n_0} d\tau$ есть энтропия газа при больцмановском распределении.

Но $n_0 = C e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}$ и $\ln n_0 = \ln C - \frac{\varepsilon}{\Theta}$. Согласно сказанному выше третий член справа поэтому равен нулю и мы имеем

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{1}{2} \int \frac{(\delta n)^2}{n_0} d\tau.$$

Из этого выражения также видно, что σ_0 есть максимальное возможное значение σ .

§ 24. Смесь идеальных газов

Термодинамические величины S , F , Φ , E , W являются величинами аддитивными, т. е. их значение для совокупности нескольких тел равно сумме их значений для каждого из них. Это, однако, имеет место, было выяснено еще в главе II, только постольку, поскольку эти величины не взаимодействуют друг с другом, вернее, поскольку этим взаимодействием можно пренебречь. Поэтому для смеси каких-либо двух (или нескольких) веществ — например, двух жидкостей — энтропия, вообще говоря, не будет равна сумме энтропий каждого из них.

Исключение представляет смесь идеальных газов, так как взаимодействием их молекул можно, по определению, пренебречь. Энтропия, например, такой смеси равна сумме энтропий каждого из входящих в состав смеси газов, как если бы других газов не было, а каждый из газов имел бы объем, равный объему всей смеси, и, следовательно, давал бы равное парциальному давлению данного газа в смеси. Парциальное давление i -го газа p_i выражается через давление p всей смеси следующим образом:

$$p_i = \frac{N_i k T}{V} = \frac{N_i}{N} p, \quad (24, 1)$$

где N — полное число молекул в смеси, а N_i — число молекул i -го газа. Тогда согласно (22, 9) энтропия смеси, например, двух газов равна

$$S = N_1 k \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 k \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T) \quad (24, 2)$$

или согласно (22, 10) и (24, 1)

$$\begin{aligned} S &= -N_1 k \ln p_1 - N_2 k \ln p_2 - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T) = \\ &= -(N_1 + N_2) k \ln p - N_1 k \ln \frac{N_1}{N} - N_2 k \ln \frac{N_2}{N} - \\ &\quad - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T), \end{aligned} \quad (24, 3)$$

а свободная энергия [согласно (22, 4)]

$$F = -N_1 k T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 k T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \quad (24, 4)$$

Аналогично потенциал Φ [согласно (22, 8) и (24, 1)]

$$\begin{aligned} \Phi &= N_1 k T \ln p_1 + N_2 k T \ln p_2 + N_1 \chi_1(T) + N_2 \chi_2(T) = \\ &= N_1 (k T \ln p + \chi_1) + N_2 (k T \ln p + \chi_2) + N_1 k T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 k T \ln \frac{N_2}{N}. \end{aligned} \quad (24, 5)$$

Предположим, что мы имеем два различных газа с числом молекул N_1 и N_2 , находящихся в сосудах с объемами V_1 и V_2 , с одинаковыми температурами и одинаковыми давлениями. Затем оба сосуда соединяются и газы смешиваются, причем, очевидно, объем смеси делается равным $V_1 + V_2$, а давление и температура остаются теми же. Энтропия

после смешения энтропия согласно (24, 2) есть

$$S_0 = N_1 k \ln \frac{eV_1}{N_1} + N_2 k \ln \frac{eV_2}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T).$$

Изменение энтропии $\Delta S = S - S_0 = N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$ или, поскольку при одинаковых давлениях и температурах объемы пропорциональны числу частиц,

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{N}{N_1} + N_2 k \ln \frac{N}{N_2}. \quad (24, 6)$$

Эта величина, очевидно, положительна, т. е. энтропия при смешении увеличивается (процесс необратим).

Если бы оба газа были одинаковы, то энтропия после соединения сосудов была бы

$$S = (N_1 + N_2) k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f'(T)$$

поскольку $\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$ (в силу равенства давлений и температур), изменение энтропии было бы равно нулю.

Таким образом изменение энтропии при смешивании связано именно с различием молекул смешиваемых газов. Это соответствует тому, что необходимо затратить некоторую работу, для того чтобы отделить обратную молекулы одного газа от молекул другого.

§ 25. Отклонение газов от идеальности

Все предыдущее может быть применено к реально существующим в природе газам лишь постольку, поскольку, как упоминалось в § 16, они достаточно разрежены. Надо заметить, что практически приближение, делаемое когда мы считаем газ идеальным, в очень большом числе случаев является вполне достаточным, благодаря чему, например, на практике очень часто пользуются уравнением Клапейрона (22, 6), которое, строго говоря, применимо лишь к идеальным газам.

Это приближение, однако, может иногда оказаться недостаточным; в этих случаях необходимо учесть отклонение свойств реальных газов от свойств идеальных газов. Это можно сделать в том случае, когда газ все же настолько разрежен, что столкновения молекул сравнительно редки. Одновременное столкновение двух или нескольких пар молекул в этом, очевидно, несравненно менее вероятно, чем столкновение только одной пары. Соответственно этому мы будем считать, что в газе

одновременно сталкивается только по одной паре молекул¹⁾. Мы определим свободную энергию газа в этом приближении.

Для этого мы должны опять исходить из общей формулы (21, 6). Однако энергию надо брать не в виде (22, 1), а в виде

$$E(p, q) = \sum \varepsilon_i + U, \quad (25, 2)$$

где ε_i — собственная энергия i -й молекулы, а U — энергия взаимодействия молекул друг с другом. (21, 6) дает тогда

$$F = -kT \ln \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{\sum \varepsilon_i + U}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_N. \quad (25, 3)$$

Рассмотрим пока случай одноатомного газа. Энергия взаимодействия зависит, очевидно, от взаимного расстояния атомов, т. е. от их координат. Каждое из $d\tau_i$ разобьем на произведение $d\tau_i dV_i$, где dV_i — произведение дифференциалов координат i -го атома ($dV_i = dx_i dy_i dz_i$), а $d\tau_i$ — произведение дифференциалов его импульсов. Мы можем тогда разбить интеграл в (25, 2) на произведение двух интегралов —

$\int dV_1 \dots dV_N$ и $\int d\tau'_1 \dots d\tau'_N$, соответственно от $e^{-\frac{U}{kT}}$ и $e^{-\frac{\sum \varepsilon_i}{kT}}$.

Кроме того, помножим и разделим выражение под знаком логарифма на V^N (V — объем газа). Разбивая логарифм на сумму двух логарифмов, получаем тогда

$$F = -kT \ln \frac{V^N \int e^{-\frac{\sum \varepsilon_i}{kT}} d\tau'_1 \dots d\tau'_N}{N!} - kT \ln \frac{\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 \dots dV_N}{V^N}.$$

Легко убедиться, что первый член есть не что иное, как свободная энергия идеального газа (22, 3). Обозначая ее через F_{id} , имеем

$$F = F_{id} - kT \ln \frac{\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 \dots dV_N}{V^N}.$$

К подинтегральному выражению прибавим и вычтем по единице. Поскольку по каждому из dV_i интегрирование распространяется по всему объему V , занимаемому газом, то $\int dV_1 \dots dV_N = V^N$. Учитывая это, получаем

$$F = F_{id} - kT \ln \left(\frac{\int \left(e^{-\frac{U}{kT}} - 1 \right) dV_1 \dots dV_N}{V^N} + 1 \right).$$

Поскольку, как говорилось в начале этого параграфа, мы считаем газ все же достаточно разреженным, т. е. объем V достаточно большим,

¹⁾ При этом предполагается, что не только количество молекул в единице объема относительно мало, но и что общее число молекул в газе не слишком велико. Ввиду аддитивности F мы, очевидно, можем распространить полученную формулу на произвольное N .

первый член, стоящий под логарифмом, мал по сравнению с единицей. Поэтому можно воспользоваться тем, что $\ln(1+x) \approx x$, если $x \ll 1$, и приближенно написать вместо предыдущей формулы

$$F = F_{id} - \frac{kT}{V^N} \int \left(e^{-\frac{U}{kT}} - 1 \right) dV_1 \dots dV_N. \quad (25, 3)$$

Воспользуемся теперь сделанным нами предположением, что в газе каждый момент сталкивается не больше одной пары атомов. Взаимодействие между атомами не очень мало только тогда, когда соответствующие два атома находятся очень близко друг от друга, т. е. практически сталкиваются. Поэтому подинтегральное выражение в (25, 3) отлично от нуля только в тех случаях, когда какие-нибудь два атома очень близки друг к другу. Согласно сделанному предположению, этому условию может удовлетворять одновременно не больше одной пары атомов, причем эту пару можно выбрать из N атомов $\frac{N(N-1)}{2}$

способами. Вследствие этого интеграл в (25, 3) можно написать в виде $\frac{(N-1)}{2} \int \left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) dV_1 \dots dV_N$, где U_{12} — энергия взаимодействия двух атомов (каких именно, не имеет значения ввиду их одинаковости); U_{12} зависит уже только от координат каких-либо двух атомов. По всем остальным можно, следовательно, проинтегрировать, причем, очевидно, получается V^{N-2} . Кроме того, можно написать N^2 вместо $N(N-1)$, так как N — очень большое число; подставляя получающееся выражение в (25, 3) вместо стоящего там интеграла, имеем

$$F = F_{id} - \frac{kTN^2}{2V^2} \int \left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) dV_1 dV_2,$$

где $dV_1 dV_2$ — произведение дифференциалов координат каких-либо двух атомов.

Но U_{12} есть, очевидно, функция только от взаимного расстояния между атомами, т. е. от разности их координат. Поэтому, если ввести вместо координат каждого из атомов координаты их общего центра инерции и их относительные координаты, то U_{12} будет зависеть только от вторых (произведение дифференциалов которых мы обозначим через dV). По координатам общего центра инерции можно, следовательно, проинтегрировать, причем это даст опять-таки объем V . Окончательно мы получаем

$$F = F_{id} - \frac{kTN^2}{2V} J, \quad (25, 4)$$

где $J = \int \left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) dV$. Отсюда можно найти, например, давление газа в виде

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2}{2V^2} J, \quad (25, 5)$$

так как $-\frac{\partial F_{id}}{\partial V} = p_{id} = \frac{NkT}{V}$ [согласно (22, 5)].

В § 14 упоминалось, что изменения свободной энергии δF и термодинамического потенциала $\delta\Phi$ при малом изменении внешних условий или свойств тела равны друг другу, причем одно берется при постоянном объеме, а другое — при постоянном давлении [см. (14, 18)]. Если рассматривать отклонение газа от идеальности как такое изменение, из (25, 4) можно непосредственно получить Φ . Для этого надо только в поправочном члене в (25, 4) выразить объем через давление, причем это можно сделать по формуле Клапейрона (22, 5), так как вторым членом в (25, 5) можно пренебречь (он дал бы поправку высшего порядка малости). Мы получаем, таким образом,

$$\Phi = \Phi_{id} - \frac{Np}{2} J.$$

Отсюда можно найти объем через давление

$$V = \frac{NkT}{p} - \frac{N}{2} J.$$

Все сказанное относилось к одноатомным газам. Легко, однако, видеть, что те же формулы остаются в силе и для многоатомных газов. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия молекул друг с другом, зависящая от их взаимного расположения, есть функция, например, от координат их центров инерции и каких-нибудь координат (углов), которые определяют ориентацию молекулы в пространстве (вращательные координаты). Поэтому в $d\tau_i = d\tau_i dV_i$ в dV_i должны войти дифференциалы всех этих координат, а в $d\tau_i$ — дифференциалы остальных координат и всех импульсов. Однако вращательные координаты можно всегда выбрать таким образом, чтобы интеграл $\int dV_i$ был равен объему газа. Действительно, интегрирование по координатам центра инерции дает этот объем V , а интегрирование по углам всегда дает некоторую постоянную, так что углы могут быть всегда нормированы так, чтобы эта постоянная была равна единице. Поэтому все выведенные в этом параграфе формулы сохраняют тот же вид и для многоатомных газов, с той лишь разницей, что в (25, 4) — (25, 7) dV есть теперь произведение дифференциалов координат, определяющих относительное расстояние между двумя молекулами, а также их относительную ориентацию.

Задача

Найти изменение энтропии и энергии газа при отклонении от идеальности. Решение. Дифференцируя (25, 6) (помня, что J содержит T под знаком интеграла), находим

$$S = S_{id} + \frac{Np}{2kT^2} \int U_{12} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} dV.$$

Аналогично из (25, 4) находим

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = E_{id} + \frac{N^2}{2V} \int U_{12} e^{-\frac{U_{12}}{kT}} dV.$$

§ 26. Формула ван-дер-Ваальса

В газах взаимодействие между молекулами весьма мало. По мере сближения этого взаимодействия свойства газа все больше отклоняются от свойств идеальных газов; газ переходит постепенно в конденсированное тело — жидкость. В последней взаимодействие между молекулами так сильно, что свойства этого взаимодействия (а потому и свойства жидкости), т. е. вид потенциальной энергии взаимодействия всех молекул друг с другом как функции от координат всех молекул, весьма зависит от конкретного рода жидкости. По этой причине невозможно установить никаких общих формул, которые количественно описывали бы свойства жидкости.

Можно, однако, найти некоторую *интерполяционную формулу*, которая описывала бы качественно переход между жидкостью и газом. Эта формула должна давать правильные результаты в двух предельных случаях. При больших объемах и высоких температурах, т. е. для разреженных газов, она должна переходить в формулы, справедливые для идеальных газов. При малых же объемах и низких температурах, когда газ приближается к жидкости, она должна учитывать ограниченность сжимаемости жидкости. Такая формула будет тогда качественно описывать поведение газа и в промежуточных областях.

Для вывода такой формулы исследуем более подробно отклонение от идеальности для случая высоких температур, когда газ близок к идеальному.

Единственное, сделанное в § 25 предположение о потенциальной энергии взаимодействия двух молекул газа друг с другом, т. е. о виде функции U_{12} , заключалось в том, что эта функция достаточно быстро уменьшается с расстоянием.

Как и в § 25, мы будем рассматривать сначала случай одноатомного газа. По тем же соображениям, как и в § 25, все формулы, которые будут при этом выведены, в равной мере применимы и к многоатомным газам.

Известно, что функция U_{12} имеет для одноатомных газов вид, изображенный на рис. 3, где на оси абсцисс отложено расстояние между атомами. На близких расстояниях U_{12} уменьшается с увеличением расстояния, что соответствует силам отталкивания между атомами. Начиная, примерно, с места, где кривая пересекает ось абсцисс, она круто идет вверх, так, что U_{12} скоро делается чрезвычайно большой, соответственно „непроницаемости“ атомов, т. е. практической невозможности сближения ближе определенного расстояния (на этом основании расстояние r_0 иногда называют „радиусом“ атома). На больших расстояниях U_{12} медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Увеличение U_{12} с расстоянием соответствует, очевидно, взаимному притяжению

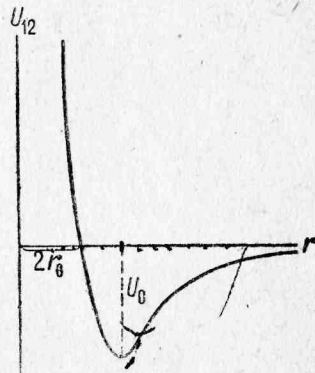


Рис. 3.

атомов. Точка минимума U_{12} , т. е. точка, где производная $\frac{dU_{12}}{dr}$ обращается в нуль, представляет собой точку некоторого „устойчивого равновесия“. При этом абсолютное значение энергии в этой точке U_0 в высоких температурах, которые мы будем сейчас рассматривать, значительно меньше, чем kT , т. е.

$$U_0 \ll kT. \quad (26,1)$$

В случае многоатомного газа энергия взаимодействия имеет аналогичный характер, хотя, конечно, уже не может быть изображена в виде кривой рис. 3, так как является функцией от большего числа переменных (в частности от вращательных координат).

Этих сведений о виде функции U_{12} достаточно для того, чтобы найти зависимость интеграла в (25,4) от температуры. Поскольку интеграл зависит только от взаимного расстояния r между атомами, то вместо dV можно написать в этом интеграле элемент объема, соответствующий расстояниям между атомами в интервале dr , т. е. $4\pi r^2 dr$. Интегрирование по dr распространяется, конечно, по всем значениям r , т. е. от 0 до ∞ . Разбивая область интегрирования на две части, можно написать

$$\int \left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) dV = \int_0^{2r_0} 4\pi \left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) r^2 dr + \int_{2r_0}^{\infty} 4\pi \left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) r^2 dr.$$

Но при значениях r между 0 и $2r_0$ потенциальная энергия U_{12} в общем очень велика. Поэтому в первом интеграле можно пренебречь величиной $e^{-\frac{U_{12}}{kT}}$ по сравнению с единицей. Тогда этот интеграл делается равным $-2b$, где

$$b = \frac{16}{3} \pi r_0^3. \quad (26,2)$$

Если рассматривать r_0 как „радиус“ атома, то b есть, очевидно, учетверенный „объем“ (для многоатомных газов постоянная b не равна конечно, учетверенному „объему“ молекулы).

Во втором интеграле U_{12} нигде не становится по абсолютной величине больше U_0 (рис. 3). Поэтому $-\frac{U_{12}}{kT}$ в этом интеграле всегда мало по сравнению с единицей, так как даже когда $U_{12} = -U_0$, все же $\frac{U_0}{kT} \ll 1$ согласно (26,1). Поэтому можно разложить $e^{-\frac{U_{12}}{kT}}$ в ряд по степеням $\frac{U_{12}}{kT}$, причем ограничиться только двумя первыми членами раз-

ложения. Второй интеграл делается тогда равным $-\frac{1}{kT} \int_{2r_0}^{\infty} 4\pi U_{12} r^2 dr$

Поскольку во всей области интегрирования U_{12} всегда отрицательна, то этот интеграл в действительности положителен; мы напишем его в виде $\int_{2r_0}^{\infty} 4\pi U_{12} r^2 dr$, где a — постоянная.

Таким образом мы нашли, что

$$\int \left(e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right) dV = -2b + \frac{2a}{kT}.$$

Подставляя это в (25,4), находим свободную энергию газа в виде

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V} (kTb - a). \quad (26,3)$$

Подставляя же в (25,6), находим

$$\Phi = \Phi_{id} + Np \left(b - \frac{a}{kT} \right). \quad (26,4)$$

Искомую интерполяционную формулу, т. е. дающую правильные результаты на концах некоторого промежутка (в данном случае промежутка значений объемов), можно получить из (26,3), которая сама по себе этому условию не удовлетворяет, так как не учитывает ограниченности сжимаемости газа. Для этого подставим в (26,3) выражение для F_{id} из (22,4). Мы получим тогда

$$F = Nf(T) - NkT \ln \frac{e}{N} - NkT \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}, \quad (26,5)$$

При выводе формулы для свободной энергии газа (25,4) или (26,3) мы предполагали, что газ, хотя и недостаточно разрежен для того, чтобы считаться идеальным, однако все же имеет достаточно большой объем (в частности, для того чтобы можно было пренебречь одновременным столкновением нескольких пар молекул), т. е. расстояние между молекулами в общем значительно больше, чем их размеры. Поэтому объем V газа во всяком случае значительно больше, чем Nb , которое равно согласно (26,2) учетверенному „объему“ молекулы газа. Поэтому $\frac{Nb}{V} \ll 1$, и, пользуясь тем, что при $x \ll 1$ приближенно $\ln(1+x) \approx x$, находим

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) = \ln V - \frac{Nb}{V}.$$

Следовательно, (26,5) можно написать в виде

$$F = Nf(T) - NkT \ln \frac{e}{N} (V - Nb) - \frac{N^2 a}{V}. \quad (26,6)$$

В таком виде эта формула удовлетворяет поставленным выше условиям, так как при больших V она переходит в формулу для свободной энергии идеального газа. С другой же стороны, она обнаруживает невозможность беспредельного сжатия газа, так как при $V < Nb$ аргумент логарифма делается отрицательным.

Зная свободную энергию, можно определить давление газа. А именно:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

или

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT.$$

Эта формула носит название *уравнения ван-дер-Ваальса*.

Задачи

1. Найти $c_p - c_v$ для неидеального газа, описываемого формулой ван-дер-Ваальса.

Решение. Согласно результату задачи 11 §15

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

Из уравнения ван-дер-Ваальса имеем $p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$. Подставляя находим

$$c_p - c_v = \frac{Nk}{1 - \frac{2Na}{kTV^3}(V - Nb)^2}.$$

2. Найти изменение температуры с давлением для неидеального газа, описываемого термодинамическим потенциалом (26,4), при процессе Джауля-Томсона.

Решение. Искомое изменение определяется производной $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_W$. Согласно результату задачи 16 §15

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_W = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{c_p}.$$

Из (26,4) находим

$$-V = \frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{NkT}{p} + N \left(b - \frac{a}{kT}\right)$$

(так как $\frac{\partial \Phi_{id}}{\partial p} = V_{id} = \frac{NkT}{p}$). Подставляя это, находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_W = \frac{\frac{2Na}{kT} - Nb}{c_p}.$$

§ 27. Закон равнораспределения

Формула (22,3) определяет свободную энергию идеального газа (не находящихся во внешнем поле), причем при ее выводе не делались никаких предположений о поведении атомов внутри молекулы газа, если газ многоатомный. Благодаря этому нельзя было, в частности, определить зависимость свободной энергии от температуры.

Молекула представляет собой конфигурацию атомов, находящихся в устойчивом равновесии, соответствующем минимуму потенциальной

энергии. Атомы внутри молекулы, однако, не неподвижны, а могут двигаться, отклоняясь при этом от положения равновесия. Но для того чтобы молекула была все же устойчивой, надо, чтобы энергия движения атомов внутри молекулы была мала по сравнению с энергией связи молекулы. Поэтому атомы внутри молекулы могут совершать лишь малые колебания около положения равновесия. Потенциальная энергия взаимодействия атомов друг с другом, как известно из теории малых колебаний, имеет при этом вид

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m a_{ik} q_i q_k,$$

где U_0 — потенциальная энергия взаимодействия атомов, когда все они находятся в положении равновесия. Вторым членом является квадратичная функция от координат q_i , которые определяют отклонение атомов от положения равновесия; число m координат в этой функции равно числу колебательных степеней свободы молекулы.

Число m можно определить по числу n атомов в молекуле. А именно, такая молекула имеет всего $3n$ степеней свободы. Из них три соответствуют поступательному движению молекулы как целого и три — ее вращению как целого. Если все атомы расположены по одной прямой (в частности у двуатомной молекулы), то вращательных степеней свободы всего две, что соответствует тому, что прямая не может вращаться вокруг самой себя. Остальные $3n - 6$ (или $3n - 5$) степеней свободы соответствуют колебаниям атомов внутри молекулы. У одноатомных молекул ($n = 1$) колебательных степеней свободы, конечно, совсем нет, так как все ее три степени свободы соответствуют поступательному движению ($m = 0$). Для такой молекулы также и $U_0 = 0$.

Полная энергия молекулы ϵ есть сумма потенциальной энергии U и кинетической энергии. Последняя есть квадратичная функция от всех импульсов молекулы, число которых равно числу всех степеней свободы (т. е. поступательных, вращательных и колебательных) молекулы, т. е. $3n$. Поэтому энергия ϵ имеет вид: $\epsilon = U_0 + f_{II}(p, q)$, где $f_{II}(p, q)$ — некоторая квадратичная функция от импульсов и координат молекулы. При этом полное число r переменных (т. е. импульсов и координат) в этой функции есть $r = 6n - 6$ (или $6n - 5$), а именно, $3n$ импульсов и $3n - 6$ или $3n - 5$ координат. Если же $n = 1$, т. е. молекула состоит из одного атома, то $r = 3$, так как координаты вообще не входят в выражение для энергии.

Подставляя это выражение для энергии в (22,3), получим

$$F = -NkT \ln \frac{e^{U_0}}{N} \int e^{-\frac{f_{II}(p, q)}{kT}} d\tau.$$

Для того чтобы определить, как зависит интеграл, входящий в эту формулу, от температуры, введем вместо переменных $p_1, p_2, \dots, q_1, q_2, \dots$ переменные $p'_1, p'_2, \dots, q'_1, q'_2, \dots$, связанные с первоначальными

посредством соотношений $q_i = q'_i \sqrt{T}$, $p_i = p'_i \sqrt{T}$. Поскольку $f_{II}(p, q)$ есть квадратичная функция от координат и импульсов, то

$$f_{II}(p, q) = T f_{II}(p', q'),$$

и поэтому T в показателе сократится. Кроме того, подставляя в

$dp_i = dp'_i \sqrt{T}$ и $dq_i = dq'_i \sqrt{T}$, мы получим множитель $T^{\frac{r}{2}}$, так как мы делаем замену всего r переменных (тех, которые входят в выражение для энергии). Этот множитель можно вынести за знак интеграла. Интегрирование по координатам q_i производится по той области их значений, которые они могут принимать при колебаниях атомов внутри молекулы. Поскольку, однако, подинтегральная функция очень быстро уменьшается с увеличением q_i , то интегрирование можно всегда распространить на всю область от $-\infty$ до $+\infty$, как и для всех импульсов. Сделанная нами замена переменных не изменит тогда пределов, и весь интеграл будет некоторой постоянной A , не зависящей от температуры. Мы получим, таким образом,

$$F = -NkT \ln \frac{eV e^{-\frac{U_0}{kT}} A T^{\frac{r}{2}}}{N}$$

или, иначе,

$$F = -NkT \ln \frac{eV}{N} - NkT \frac{r}{2} \ln T + NU_0 + N\alpha T, \quad (27,1)$$

где мы положили $\alpha = -k \ln A$.

Отсюда можно найти согласно (14,12) энергию газа

$$E = NU_0 + \frac{r}{2} NkT = NU_0 + c_v T, \quad (27,2)$$

где согласно (12,7) c_v есть теплоемкость

$$c_v = \frac{r}{2} kN. \quad (27,3)$$

Отметим, что теплоемкость c_v не зависит, таким образом, от температуры. То же самое относится, очевидно, и к c_p , так как согласно (22,13)

$$c_p = c_v + Nk = \frac{r+2}{2} Nk. \quad (27,4)$$

(27,1) можно поэтому написать в виде

$$F = NU_0 - NkT \ln \frac{eV}{N} - c_v T \ln T + \alpha TN. \quad (27,5)$$

Прибавляя к этому выражению pV или согласно (22,5) NkT , мы получим термодинамический потенциал Φ , причем надо еще заменить объем V на давление и температуру ($V = \frac{NkT}{p}$). Мы получим тогда

$$\Phi = NU_0 + NkT \ln p - c_p T \ln T + \beta TN, \quad (27,6)$$

где введена постоянная $\beta = \alpha - k \ln k$.

Из (27,5) и (27,6) можно найти энтропию, выраженную соответственно через переменные V , T и p , T :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln \frac{eV}{N} + c_v \ln T + \eta N \quad (27,7)$$

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -Nk \ln p + c_p \ln T + \zeta N, \quad (27,8)$$

где введены постоянные $\eta = -\alpha + \frac{c_v}{N}$ и $\zeta = -\beta + \frac{c_p}{N}$.

Определим еще тепловую функцию W для идеального газа. Пользуясь (22,5), (22,13) и (27,2), находим

$$W = E + pV = c_v T + NkT + NU_0 = c_p T + NU_0. \quad (27,9)$$

Формула (27,2) показывает, что, не считая постоянной U_0 (которая для одноатомных газов равна нулю), энергия молекулы идеального газа равна $\frac{kT}{2}$, помноженному на число переменных, входящих в энергию (в частности для одноатомного газа $\frac{3kT}{2}$). Это можно сформулировать как то, что на каждую переменную в энергии приходится по равному количеству $\frac{kT}{2}$ энергии (закон равнораспределения).

Необходимо, однако, иметь в виду, что этот закон имеет в действительности лишь ограниченное применение, причем это особенно касается низких температур (насколько низких, — зависит от конкретного рода газа). А именно, благодаря тому, что газ в действительности подчиняется квантовой, а не классической механике (причем отклонения от свойств, приписываемых ему классической статистикой, при достаточно больших температурах практически незаметны, но велики при низких температурах), энергия и теплоемкость не всегда равны тому, что дают (27,2) и (27,3), а в действительности меньше. При этом дело происходит так, как будто с уменьшением температуры уменьшается число r , причем раньше всего как бы уменьшается число колебательных степеней свободы, затем при гораздо более низких температурах — вращательных. Это является частным случаем того, что классическая механика тем меньше применима к движению, чем больше его частота. Число r теряет при этом смысл числа, определяющего количество переменных в энергии, и сохраняет смысл лишь как некое „эффективное число переменных“, являющееся коэффициентом пропорциональности между энергией и $\frac{kT}{2}$, который может принимать теперь уже не только целые значения. Теплоемкость становится, таким образом, функцией от температуры, так что и (27,5) (а также и все последующие формулы) теряет свой смысл как формула, определяющая зависимость свободной энергии от температуры. Лучше, чем в других случаях, выведенные выше формулы пригодны для одноатомных газов и несколько хуже для двухатомных; для многоатомных применимость их, вообще говоря, довольно ограничена.

Отметим, в заключение этого параграфа, еще следующее. В § 16 мы указывали, что классическая статистика совсем неприменима к электронам. Мы видим теперь, что хотя она в довольно широкой мере применима к ядрам атомов, но все же ее применимость ограничена и здесь (в частности при низких температурах).

Задачи

1. Найти c_v для одноатомного идеального газа, энергия молекулы которого выражается через ее импульс посредством $\epsilon = ap$.
Решение. Согласно (22,3) имеем для свободной энергии

$$F = -NkT \ln \frac{eV}{N} \int \int \int e^{-\frac{ap}{kT}} dp_x dp_y dp_z.$$

Поскольку подынтегральное выражение зависит только от абсолютной величины импульса, то можно вместо $dp_x dp_y dp_z$ написать (аналогично тому, как это делалось в § 17) «элемент объема» в пространстве импульсов, заключенный между сферами с радиусами p и $p + dp$, т. е. $4\pi p^2 dp$. Таким образом

$$F = -NkT \ln \frac{4\pi eV}{N} \int_0^\infty e^{-\frac{ap}{kT}} p^2 dp.$$

Делая подстановку $p = p'T$, легко убедиться, что стоящий здесь интеграл пропорционален T^3 , так что F имеет вид $F = -NkT \ln \frac{cVT^3}{N}$. Отсюда энергия

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = 3NkT$$

и [согласно (12,7)] теплоемкость

$$c_v = 3Nk.$$

2. Найти связь между объемом, температурой и давлением для идеального газа, совершающего адиабатический процесс (в этой и во всех следующих задачах предполагается, что газ подчиняется закону равнораспределения).

Решение. Поскольку при адиабатическом процессе остается постоянной энтропия, то из (27,8) мы получаем $-Nk \ln p + c_p \ln T = \text{const}$ или $T c_p p^{-Nk} = \text{const}$. Пользуясь (22,13) и вводя величину $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, находим отсюда

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}.$$

Пользуясь (22,5), находим также

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad pV^\gamma = \text{const}.$$

3. Два одинаковых идеальных газа с одинаковыми давлениями p и числом частиц N , но с разными температурами T_1 и T_2 , находятся в сосудах с объемами V_1 и V_2 . Затем сосуды соединяются. Найти изменение энтропии.

Решение. До соединения сосудов энтропия обоих газов (равная сумме их энтропий) была [согласно (27,8)] $S_0 = -2Nk \ln p + c_p \ln T_1 T_2 + 2c_v N$. После соединения сосудов температуры газов выравниваются. Сумма энергий обоих газов остается постоянной. Пользуясь выражением (27,2) для энергии, это можно написать в виде $c_v T_1 + c_v T_2 = 2c_v T$ (T — температура после выравнивания). Отсюда

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

После соединения сосудов газ имеет $2N$ частиц и занимает объем $V_1 + V_2 = \frac{2NkT}{p}$ ($T_1 + T_2$). Его давление теперь равно $\frac{2NkT}{V_1 + V_2} = p$, т. е. остается тем же. Энтропия при этом равна

$$S = -2Nk \ln p + 2c_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2} + 2c_v N.$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = S - S_0 = c_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.$$

4. Найти работу и количество тепла, получаемые идеальным газом при адиабатическом процессе.

Решение. Согласно формуле $dQ = Tds$, $Q = 0$, $R = E_2 - E_1$, где $E_2 - E_1$ — изменение энергии при процессе. Согласно (27,2) находим $R = c_v(T_2 - T_1)$, где T_2 и T_1 — температуры газа после и до процесса. R можно выразить через начальный и конечный объемы V_1 и V_2 , пользуясь результатом задачи 2, а именно: $V_1^{\gamma-1} T_1 = V_2^{\gamma-1} T_2$; следовательно,

$$R = c_v T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = c_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right].$$

5. То же при процессе, происходящем при постоянном объеме (изохорном).
Решение. Поскольку $dR = -p dV$, то

$$R = 0, \quad Q = E_2 - E_1 = c_v(T_2 - T_1).$$

6. То же при процессе, происходящем при постоянном давлении (изобарном).
Решение. Согласно (12,1) $R = -p(V_2 - V_1)$, $Q = W_2 - W_1$ и, подставляя (27,9) и (22,5),

$$R = Nk(T_1 - T_2), \quad Q = c_p(T_2 - T_1).$$

7. Найти работу, совершаемую над газом, и количество тепла, получаемое им при сжатии от объема V_1 до объема V_2 , согласно уравнению $pV^n = a$ (политропический процесс).

Решение. Количество работы

$$R = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^n} dV = \frac{a}{n-1} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Поскольку сумма количества тепла и работы равна полному изменению энергии, то $Q = E_2 - E_1 - R$. Изменение энергии $E_2 - E_1 = c_v(T_2 - T_1)$. Для того чтобы найти T_2 и T_1 , замечаем, что $T = \frac{pV}{Nk} = \frac{a}{Nk} V^{1-n}$, и потому

$$E_2 - E_1 = \frac{ac_v}{Nk} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Окончательно:

$$Q = \left(\frac{c_v a}{Nk} + \frac{a}{1-n} \right) (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

8. Найти работу, производимую над идеальным газом, и количество тепла, получаемое им, когда газ совершает круговой процесс (т. е. после процесса возвращается в исходное состояние), состоящий из двух изохорных и двух изобарных процессов (т. е. газ переходит из состояния с давлением и объемом p_1, V_1 в состояние с p_1, V_2 , далее в состояние с p_2, V_2 , далее p_2, V_1 и, наконец, опять p_1, V_1).

Решение. Изменение энергии при круговом процессе равно нулю, так как исходное состояние совпадает с конечным. Поэтому работа и количество тепла, получаемые при таком процессе, равны друг другу с обратными знаками ($R = -Q$). Для того чтобы найти R в данном случае, замечаем, что при изохорных процессах работа равна нулю, а при двух изобарных, соответственно, $-p_1(V_2 - V_1)$ и $-p_2(V_1 - V_2)$. Таким образом

$$R = (V_2 - V_1)(p_2 - p_1).$$

9. То же для кругового процесса, состоящего из двух изохорных и двух изотермических [последовательные состояния газа имеют объем и температуру: 1) V_1, T_1 ; 2) V_1, T_2 ; 3) V_2, T_2 ; 4) V_2, T_1 ; 5) V_1, T_1].

Решение. Пользуясь результатом задачи 1 § 22, находим, как и в предыдущей задаче,

$$R = (T_2 - T_1) Nk \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

10. То же для цикла из двух изотермических и двух адиабатических процессов [последовательные состояния имеют энтропию, температуру и давление: 1) S_1, T_1, p_1 ; 2) S_1, T_2 ; 3) S_2, T_2, p_2 ; 4) S_2, T_1 ; 5) S_1, T_1, p_1].

Решение. Количество поглощенного тепла $Q = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$. Пользуясь (27,8), находим

$$Q = (T_2 - T_1) \left(Nk \ln \frac{p_1}{p_2} + c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right).$$

11. То же для цикла из двух изобарных и двух изотермических процессов [последовательные состояния: 1) p_1, T_1 ; 2) p_1, T_2 ; 3) p_2, T_2 ; 4) p_2, T_1 ; 5) p_1, T_1].
Решение. Работа, произведенная над газом при изобарных процессах, равна (см. задачу 6) $Nk(T_1 - T_2)$ и $Nk(T_2 - T_1)$, а при изотермических (см. задачу 1 § 22) $NkT_2 \ln \frac{p_2}{p_1}$ и $NkT_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$. Сумма их

$$R = Nk(T_2 - T_1) \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

12. То же для цикла из двух изобарных и двух адиабатических процессов [последовательные состояния газа: 1) p_1, S_1, T_1 ; 2) p_1, S_2 ; 3) p_2, S_2, T_2 ; 4) p_2, S_1 ; 5) p_1, S_1, T_1].

Решение. Температура во втором состоянии есть $T_2 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$, а в четвертом $T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ (их можно найти из T_1 и T_2 с помощью результатов задачи 2). Количество тепла, получаемое газом при адиабатических процессах, равно нулю, а при изобарных (см. задачу 6)

$$c_p \left[T_2 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_1 \right] \text{ и } c_p \left[T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_2 \right].$$

Таким образом

$$Q = c_p T_1 \left[\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right] + c_p T_2 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right].$$

13. То же для цикла из двух изохорных и двух адиабатических процессов [последовательные состояния: 1) V_1, S_1, T_1 ; 2) V_1, S_2 ; 3) V_2, S_2, T_2 ; 4) V_2, S_1 ; 5) V_1, S_1, T_1].

Решение. С помощью результата задачи 4 находим

$$R = c_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right] + c_v T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

14. Определить максимальную работу, которую можно получить при соединении сосудов с двумя одинаковыми идеальными газами, имеющими одинаковую температуру T_0 и число частиц N , но разные объемы V_1 и V_2 и давления p_1 и p_2 .

Решение. В § 11 было показано, что максимальная работа совершается тогда, когда процесс происходит обратимо, т. е. остается постоянной энтропия; при этом работа равна разности энергий до и после процесса. До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, было согласно (27,7)

$$S_0 = Nk \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + 2c_v \ln T_0 + 2\eta N.$$

После соединения сосудов мы имеем газ, состоящий из $2N$ частиц, занимающий объем $V_1 + V_2$ при некоторой температуре T . Его энтропия

$$S = 2Nk \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2c_v \ln T + 2\eta N.$$

Из условия $S_0 = S$ находим температуру T :

$$T = T_0 \left(\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{\frac{Nk}{2c_v}}.$$

Энергия обоих газов до соединения сосудов была $E_0 = 2c_v T_0 + 2NU_0$ [в силу (27,2)]. После соединения $E = 2c_v T + 2NU_0$. Поэтому максимальная работа

$$R_{\max} = E_0 - E = 2c_v(T_0 - T) =$$

$$= 2c_v T_0 \left[1 - \left(\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{\frac{Nk}{2c_v}} \right] = 2c_v T_0 \left[1 - \left(\frac{4p_1 p_2}{(p_1 + p_2)^2} \right)^{\frac{Nk}{2c_v}} \right]$$

(подставляя $p_1 = \frac{NkT_0}{V_1}$ и $p_2 = \frac{NkT_0}{V_2}$).

15. То же, что в предыдущей задаче, если до соединения сосудов газы имели одинаковое давление p_0 и разные температуры T_1 и T_2 .

Решение. Энтропия обоих газов до соединения сосудов:

$$S_0 = -2Nk \ln p_0 + c_p \ln T_1 T_2 + 2\zeta N$$

[пользуясь выражением (27,8)]. После соединения сосудов газ имеет $2N$ частиц, некоторую температуру T и занимает объем $\frac{Nk}{p_0}(T_1 + T_2)$; его давление теперь

$$p = \frac{2T}{T_1 + T_2} p_0. \text{ Энтропия после соединения сосудов, следовательно:}$$

$$S = -2Nk \ln p_0 \frac{2T}{T_1 + T_2} + 2c_p \ln T + 2\zeta N.$$

Из условия $S_0 = S$ находим

$$T = \left\{ \frac{(V T_1 T_2)^{c_p} p}{\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right)^{Nk}} \right\}^{\frac{1}{c_v}} = \frac{(V T_1 T_2)^{\frac{1}{\gamma}}}{\left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}}.$$

Поэтому максимальная работа

$$R_{\max} = E_0 - E = c_v \left\{ T_1 + T_2 - 2 \frac{(T_1 T_2)^{\frac{\gamma}{2}}}{\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^{\gamma-1}} \right\}.$$

✓16. Газ адиабатически вытекает из сосуда (где он имеет давление p_1 и температуру T_1) через маленькое отверстие наружу, где он имеет давление p_2 . Определить скорость вытекающей струи газа.

Решение. Благодаря тому, что отверстие мало, можно считать поток стационарным. Так как он в то же время и теплоизолирован, то к нему применимо условие (13,3). По той же причине можно считать скорость газа внутри сосуда равной нулю. Условие (13,3) дает $c_p T_1 = \frac{mv^2}{2} + c_p T_2$, так как тепловая функция газа дается формулой (27,9) (v — скорость вытекания, m — масса того же количества газа, для которого берется теплоемкость c_p). Условие адиабатичности потока (см. задачу 2) $T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$ (T_2 — температура газа после вытекания). Из этих обоих уравнений находим

$$v^2 = \frac{2c_p T_1}{m} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right].$$

✓17. По трубе адиабатически течет стационарный поток газа. В месте трубы с сечением s_1 он имеет скорость v_1 , температуру T_1 и давление p_1 . Определить скорость у сечения s_2 .

Решение. Условие (13,3) для стационарного теплоизолированного потока дает аналогично предыдущей задаче

$$c_p T_1 + \frac{mv_1^2}{2} = c_p T_2 + \frac{mv_2^2}{2}$$

(v_2, p_2, T_2 — скорость, давление и температура у сечения s_2). Условие адиабатичности дает

$$T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

Число частиц, проходящих в единицу времени через сечение s_2 , должно быть равно числу частиц, проходящих через s_1 . Принимая во внимание уравнение Клапейрона $pV = NkT$, можно записать это условие в виде

$$\frac{v_1 s_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 s_2 p_2}{T_2}.$$

Подставляя p_2 из третьего уравнения во второе, а из второго T_2 — в первое, находим для определения v_2 уравнение

$$\frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} = c_p T_1 \left[1 - \left(\frac{v_2 s_2}{v_1 s_1}\right)^{1-\gamma} \right].$$

18. Найти уравнение адиабатического процесса для газа, подчиняющегося закону равнораспределения, но отклоняющегося от идеальности.

Решение. В формулу (26,6) мы должны подставить теперь вместо $Nf(T)$ согласно (27,5)

$$Nf(T) = NU_0 - c_v T \ln T + \alpha TN.$$

Дифференцируя F по T и приравнявая постоянной, находим

$$c_v \ln T + Nk \ln(V - Nb) = \text{const},$$

откуда

$$T^{c_v} (V - Nb)^{Nk} = \text{const}.$$

19. Найти изменение температуры газа (такого же, как и в предыдущей задаче) при его расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 .
Решение. При расширении в пустоту остается постоянной энергия газа. Пользуясь выражением для $Nf(T)$ из предыдущей задачи и подставляя его в выражение (26,5) для F , находим

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = c_v T - \frac{N^2 a}{V} + NU_0.$$

где T_1 и T_2 — температуры газа до и после расширения, то

$$\left[c_v T_1 - \frac{N^2 a}{V_1} = c_v T_2 - \frac{N^2 a}{V_2} \right],$$

$$T_2 - T_1 = \frac{N^2 a}{c_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

20. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью идеального газа, подчиняющегося закону равнораспределения, при охлаждении от температуры T до температуры среды T_0 при постоянном объеме.
Решение. По общей формуле (14,2) после перемены знака

$$R_{\max} = -\Delta E + T_0 \Delta S,$$

как изменение объема равно нулю. Изменение энергии при охлаждении $E = c_v (T_0 - T)$, а изменение энтропии [согласно (27,7)] $\Delta S = c_v \ln \frac{T_0}{T}$. Таким образом

$$R_{\max} = c_v (T - T_0) + c_v T_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

21. То же для газа, охлаждающегося от температуры T до температуры среды T_0 и в то же время расширяющегося так, что его давление меняется от p до давления среды p_0 (газ подчиняется закону равнораспределения).

Решение. В этом случае $R_{\max} = -\Delta E + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V$. Изменение энергии, как и раньше, $\Delta E = c_v (T_0 - T)$. Изменение энтропии, согласно (27,8) $\Delta S = Nk \ln \frac{p}{p_0} + c_p \ln \frac{T_0}{T}$ и, наконец, изменение объема $\Delta V = Nk \left(\frac{T_0}{p_0} - \frac{T}{p} \right)$.
Окончательно:

$$R_{\max} = c_v (T - T_0) + Nk T_0 \ln \frac{p}{p_0} + c_p T_0 \ln \frac{T_0}{T} + Nk \left(T \frac{p_0}{p} - T_0 \right).$$

§ 28. Твердые тела

Как уже было отмечено, по мере увеличения взаимодействия между молекулами газ переходит постепенно в конденсированные тела — жидкости.

При дальнейшем увеличении взаимодействия между частицами образуются *твердые тела*, под которыми мы понимаем такие тела, у которых *атомы совершают лишь малые колебания около положения равновесия*. В применении к таким телам статистика может опять привести к ряду результатов. Заметим, что для того чтобы тело было твердым, его температура должна быть достаточно низка (так, чтобы kT было мало по сравнению с потенциальной энергией взаимодействия атомов друг с другом).

Для того чтобы определить все термодинамические величины для твердого тела, надо, как всегда, найти свободную энергию. При этом

мы не будем определять здесь зависимость свободной энергии от объема и найдем только ее зависимость от температуры.

Для этого мы должны исходить из общей формулы (21,6). Легко, однако, видеть, что для случая твердого тела левую часть (21,5) надо помножить на $N!$, а следовательно, $N!$ не будет содержаться и в (21,6), которая примет вид

$$F = -kT \ln \int e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\tau_1 d\tau_2 \dots \quad (28,1)$$

Причина этого заключается в необходимости учесть то обстоятельство, что каждый из N атомов может совершать колебания вокруг любого из N положений равновесия в твердом теле; число возможных распределений атомов есть $N!$

Если твердое тело состоит из молекул, содержащих различные атомы, то, как легко видеть, тем не менее имеет место формула (28,1). Действительно, в этом случае в формуле (21,6) вместо $N!$ стояло бы произведение факториалов чисел атомов каждого рода, но и помножить надо было бы на то же самое произведение. Ниже мы будем обозначать число молекул посредством N_M , а число атомов — посредством N_A ; очевидно, что если молекулы n -атомные, то $N_A = nN_M$.

Поскольку атомы твердого тела совершают малые колебания около положений равновесия, то энергия тела, аналогично тому, что мы имели в предыдущем параграфе для энергии молекулы газа, будет иметь вид $E = N_M U_0 + f_{II}(p, q)$, где $N_M U_0$ — энергия взаимодействия атомов тела друг с другом, когда все они находятся в положении равновесия, а $f_{II}(p, q)$ — квадратичная функция от импульсов и координат атомов, являющаяся суммой кинетической энергии и той части потенциальной энергии, которая зависит от координат (q_1, q_2, \dots — координаты, определяющие отклонения атомов от положения равновесия). Полное число переменных в этой функции есть $6N_A - 6$, так как в нее входят все импульсы, число которых равно числу степеней свободы всех атомов, т. е. $3N_A$, а также все координаты за исключением трех, определяющих поступательное, и трех, определяющих вращательное движение тела как целого (всего $3N_A - 6$), т. е. все колебательные координаты. При этом ввиду колоссальности числа N_A можно пренебречь числом 6 по сравнению с $6N_A$, т. е. число переменных в энергии считать равным $6N_A$.

Совершенно аналогично тому, что мы нашли в § 27 для молекулы идеального газа, можно убедиться, что интеграл в (28,1) равен некоторой, не зависящей от температуры величине a , умноженной на

$$(V\bar{T})^{6N_A} = T^{3N_A}.$$

Таким образом $F = -kT \ln e^{-\frac{N_M U_0}{kT}} a T^{3N_A}$ или

$$F = N_M U_0 - 3N_A kT \ln T + N_M \alpha T, \quad (28,2)$$

где посредством $N_M \alpha$ обозначено $N_M \alpha = -k \ln a$ (эта постоянная должна быть пропорциональна N_M в силу того, что F должна обладать свойством аддитивности). U_0 и α есть, вообще говоря, некоторые функции от объема.

Из (28,2) можно согласно (14,12) найти энергию твердого тела:

$$E = N_M U_0 + 3N_A kT, \quad (28,3)$$

и здесь имеет место закон равномерного распределения: на каждую переменную в E приходится энергия $\frac{kT}{2}$ (не считая постоянной $N_M U_0$). Отсюда находим теплоемкость

$$c = 3N_A k. \quad (28,4)$$

Следовательно, это есть теплоемкость c_v . Однако ниже будет показано, что для твердых тел разница между c_v и c_p незначительна, и мы будем поэтому писать теплоемкость просто как c . Отметим, что теплоемкость не зависит от температуры, а также, что, как видно из (28,4), для всех твердых тел, содержащих одинаковое число атомов (например для грамм-атомов различных элементов), теплоемкость одинакова, независимо от их природы [закон Дюлонга и Пти (Dulong, Petit)]. Правда, это правило действительности имеет место преимущественно для элементов (и то не всех) при высоких температурах. При низких температурах, а также для всех сложных веществ, этот закон соблюдается совсем плохо. Подставляя (28,4) в (28,2), получим

$$F = N_M U_0 - cT \ln T + N_M \alpha T, \quad (28,5)$$

Энтропия твердого тела имеет вид

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = c \ln T + \beta, \quad (28,6)$$

где $\beta = -N_M \alpha + c$.

Исследуем теперь несколько более подробно величину α , которая входит в выражение для F . Для этого надо вернуться к исходной формуле (28,1). Подставляя в нее выражение для энергии, мы находим

$$F = -kT \ln e^{-\frac{N_M U_0}{kT}} \int e^{-\frac{f_{II}(p, q)}{kT}} d\tau_1 \dots d\tau_{N_A}.$$

Постараемся теперь определить не только зависимость этого интеграла от температуры, но и смысл независимой от температуры величины, возникающей при интегрировании.

Выбирая в качестве координат q_i нормальные координаты Q_i (соответствующие им импульсы обозначим через P_i), мы можем привести энергию, т. е. функцию $f_{II}(p, q)$ к виду $\frac{1}{2} \sum_i (P_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2)$, где ω_i — собственные частоты колебаний. Суммирование распространено по всем собственным колебаниям атомов в твердом теле; число этих колебаний, как уже говорилось, есть $3N_A - 6$ или, пренебрегая 6-ю, $3N_A$. Поэтому интеграл распадается на произведение $3N_A$ интегралов вида

$$\int \int e^{-\frac{P_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2}{2kT}} dP_i dQ_i.$$

Интегрирование можно всегда производить в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ как было объяснено в § 27. Каждый из этих интегралов равен $\frac{1}{2\pi k}$. Мы получаем, таким образом,

$$F = -kT \ln e^{-\frac{N_M U_0}{kT}} \frac{(2\pi kT)^{3N_A}}{\prod_i \omega_i} = \\ = N_M U_0 - 3N_A kT \ln T - 3N_A kT \ln 2\pi k + kT \sum_i \ln \omega_i.$$

Введем обозначение $\bar{\omega}$ для „средней геометрической частоты“ колебаний. Она определяется как величина, логарифм которой равен среднему значению логарифма собственных частот колебаний, т. е. $\ln \bar{\omega} = \frac{\sum_i \ln \omega_i}{3N_A}$, так как полное число собственных колебаний равно $3N_A$. Вводя это в полученное выше выражение для F и подставляя туда также (28,4) находим

$$F = N_M U_0 - cT \ln T + cT \ln \frac{\bar{\omega}}{2\pi k}; \quad (28,7)$$

$\bar{\omega}$ есть, вообще говоря, как и U_0 , некоторая функция от объема $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V)$.

Из (28,7) можно найти потенциал Φ для твердого тела. Для этого заметим, что температура T относительно мала, как указывалось в начале этого параграфа. Поэтому второй и третий члены в (28,7) можно рассматривать как небольшую поправку к члену $F_0 = N_M U_0$. Тогда согласно (14,18)

$$\Phi = \Phi_0(p) - cT \ln T + cT \ln \frac{\bar{\omega}(p)}{2\pi k} \quad (28,8)$$

Отсюда объем тела

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial p} = V_0(p) + \frac{cT}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dp}, \quad (28,9)$$

причем через $V_0(p)$ обозначен независящий от температуры член $\frac{\partial \Phi_0}{\partial p}$. Второй член определяет зависимость объема от температуры. Независящий от температуры коэффициент при T , т. е. величина $\frac{c}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dp}$, есть коэффициент теплового изменения объема тела. Он всегда положителен, так как средняя частота $\bar{\omega}$ с давлением увеличивается (при увеличении давления атомы в твердом теле сближаются, амплитуда колебаний атомов при той же энергии уменьшается, т. е. должна увеличиться частота). Другими словами, *твердые тела при увеличении температуры расширяются*.

Определим еще разность $c_p - c_v$ для твердого тела. Согласно результату задачи 12 § 15 и пользуясь выражением (28,9) для объема, находим

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -T \frac{c^2 \left(\frac{1}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dp}\right)^2}{\frac{dV_0}{dp}}. \quad (28,10)$$

Эта разность, будучи пропорциональна T , вообще говоря, мала, так как у твердых тел T должна быть относительно мала.

Задачи

1. Определить максимальную работу, которую можно получить от двух одинаковых твердых тел (с температурами T_1 и T_2) при выравнивании их температур.

Решение. Решение совершенно аналогично решению задачи 14 § 27. До процесса энтропия обоих тел (равная сумме энтропий каждого из них) была равна [согласно (28,6)] $S_0 = c \ln T_1 + \beta + c \ln T_2 + \beta = c \ln T_1 T_2 + 2\beta$. После выравнивания температур энтропия

$$S = 2(c \ln T + \beta) = c \ln T^2 + 2\beta,$$

где T — температура после выравнивания. Условие постоянства энтропии дает $c \ln T_1 T_2 + 2\beta = c \ln T^2 + 2\beta$, откуда $T = \sqrt{T_1 T_2}$. Энергия обоих тел до выравнивания температур была равна $2N_M U_0 + c(T_1 + T_2)$ [согласно (28,3) и (28,4)]; после выравнивания: $2N_M U_0 + 2T = 2N_M U_0 + 2\sqrt{T_1 T_2}$. Отсюда находим максимальную работу

$$R_{\max} = c(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) = c(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

2. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью твердого тела, при охлаждении его от температуры T до температуры среды T_0 (при неизменном объеме).

Решение. Согласно (14,2) имеем при постоянном объеме $R_{\max} = -\Delta E + T_0 \Delta S$. Изменение ΔE энергии равно согласно (28,3) и (28,4) $\Delta E = c(T_0 - T) + T_0 \Delta S$. Изменение энтропии [согласно (28,6)] $\Delta S = c \ln \frac{T_0}{T}$. Таким образом

$$R_{\max} = c(T - T_0) + cT_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

ГЛАВА VI

ФЛУКТУАЦИИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ НЕРАВЕНСТВА

§ 29. Термодинамические неравенства

На протяжении предыдущих глав неоднократно упоминалось, что в состоянии статистического равновесия энтропия замкнутой системы имеет максимальное возможное при данной энергии и внешних условиях (в частности объеме) значение. Это значит, что при отклонении от такого состояния в ту или другую сторону энтропия уменьшается, и потому система, выведенная из состояния равновесия, стремится вновь возвратиться в это состояние.

При этом, однако, может существовать такое состояние, при бесконечно малом отклонении от которого энтропия уменьшается, так что система вслед за этим возвращается обратно, в то время как при некотором конечном изменении состояния энтропия может оказаться большей, чем в исходном состоянии. При таком конечном отклонении система не вернется в исходное состояние, а наоборот, будет стремиться перейти

в некоторое другое состояние равновесия, соответствующее максимуму энтропии, большему, чем максимум энтропии в первоначальном состоянии. Соответственно этой возможности среди состояний равновесия можно различать так называемые *метастабильные* и *стабильные состояния*.

Под первыми подразумеваются именно такие состояния, при достаточном отклонении от которых система может не вернуться в исходное состояние. Такие состояния являются, конечно, в известном смысле — вернее, в известных пределах — состояниями устойчивыми. Однако находящаяся в таком состоянии система рано или поздно все равно перейдет в другое, стабильное состояние. Под последним же подразумевается состояние, после выведения из которого система рано или поздно вернется обратно в исходное. Эти состояния, очевидно, соответствуют максимуму энтропии, большему всех остальных возможных максимумов. Во всяком случае, как те, так и другие соответствуют некоторым максимумам энтропии. Поэтому одного только требования максимальности энтропии недостаточно для того, чтобы определить, стабильно или метастабильно данное состояние равновесия. Этого требования, однако, достаточно для того, чтобы состояние было устойчивым, хотя степень этой устойчивости остается неизвестной.

Условие максимальности энтропии мы писали до сих пор (например в § 8) в виде $dS = 0$. Этого условия было достаточно для предыдущих целей. Однако оно не является еще достаточным условием для того, чтобы энтропия имела именно максимум; поэтому оно недостаточно как условие устойчивости состояния.

Действительно, это условие представляет собой лишь условие экстремума вообще, т. е. как минимума, так и максимума. Для того чтобы определить условие максимума, надо, как известно, кроме этого условия, учесть еще и дифференциал высшего (второго) порядка.

Энтропия является, вообще говоря, функцией энергии, объема (для однородных тел), а также полного импульса системы, если последняя движется как целое. Однако условие максимальности энтропии, как функции от импульса системы, мы разобрали уже в § 8, причем было показано, что условием устойчивости состояния является положительность температуры. Поэтому мы будем теперь рассматривать энтропию как функцию только от энергии и объема (мы рассматриваем здесь только однородные системы).

Напомним, что некоторые необходимые условия максимальности энтропии, а именно равенство нулю первого дифференциала энтропии, уже исследовались в § 8 и 10. Мы при этом получили в качестве условий устойчивости состояния равенства температур и давлений (а также и скоростей) во всех частях системы. Эти условия, однако, еще недостаточны для устойчивости состояния. Раньше чем перейти к нахождению этих достаточных условий, мы введем вместо условия максимума энтропии для замкнутой системы другое условие, более удобное для этой цели.

Разделим рассматриваемую нами систему, как мы уже неоднократно делали, на ряд частей, малых по сравнению со всей системой. Нашей задачей является нахождение условия устойчивости состояния всей системы, что, очевидно, тождественно с устойчивостью состояния каждой

из ее частей, так как состояние всей системы определяется состоянием ее частей.

По отношению к каждой из этих частей остальную систему можно рассматривать как среду, в которой эта часть находится. В § 14 было показано, что в равновесии должна иметь минимум величина $E - T_0 S + p_0 V$, где E , S , V — энергия, энтропия и объем рассматриваемой части, а T_0 и p_0 — температура и давление среды, т. е. остальных частей системы; T_0 и p_0 являются, очевидно, в то же время температурой и давлением рассматриваемой части в состоянии равновесия.

Поскольку в равновесии величина $E - T_0 S + p_0 V$ должна иметь минимум, при всяком отклонении от равновесия ее изменение положительно, т. е.

$$\Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V > 0. \quad (29,1)$$

В дальнейшем во всех коэффициентах, стоящих при отклонениях термодинамических величин от их значения в состоянии равновесия, будут подразумеваться их значения в состоянии равновесия, соответственно чему индексы нуль будут всегда опускаться.

Разлагая ΔE в ряд (рассматривая E как функцию от S и V), мы получаем

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Delta V^2 \right)$$

с точностью до членов второго порядка. Пользуясь формулами

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial V} = -p,$$

легко убедиться, что члены первого порядка в ΔE равны $T \Delta S - p \Delta V$ и при подстановке в (29,1) сокращаются. Мы получаем, таким образом, условие

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Delta V^2 > 0. \quad (29,2)$$

Как известно, для того чтобы (29,2) имело место при произвольных ΔS и ΔV , необходимы два условия

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \quad (29,3)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (29,4)$$

Для $\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}$ имеем:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{c_v}.$$

Поэтому условие (29,3) приобретает вид $\frac{T}{c_v} > 0$ и, поскольку T всегда положительна,

$$c_v > 0. \quad (29,5)$$

Условие (29,4) можно написать в виде якобиана

$$\frac{\partial \left(\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right)}{\partial(S, V)} > 0$$

или

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} < 0.$$

Переходя к переменным T и V , имеем

$$\frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}{c_v} < 0.$$

Поскольку согласно (29,5) $c_v > 0$, то это равносильно условию

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0, \quad (29,6)$$

т. е. увеличение объема при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления.

Условия (29,5) и (29,6), называемые *термодинамическими неравенствами*, и являются необходимыми условиями устойчивости состояния. Состояния, в которых эти условия не выполнены, являются неустойчивыми и в природе существовать не могут.

Заметим, что из (29,6) в связи с выведенной в задаче 11 § 15 формулой для $c_p - c_v$ следует, что всегда

$$c_p - c_v > 0, \quad (29,7)$$

и благодаря (29,5) отсюда следует, что и

$$c_p > 0. \quad (29,8)$$

Условия (29,5) и (29,6), выведенные для любой малой части системы, имеют место, конечно, и для всей системы, так как в равновесии давления всех частей равны друг другу. При этом предполагается, что система однородна (а такие системы мы только и рассматриваем пока). Подчеркиваем, однако, что это связано именно с однородностью системы. Можно, например, рассмотреть систему, частицы которой удерживаются вместе гравитационными силами; такая система будет, очевидно, неоднородна, а именно, будет уплотнена по направлению внутрь системы. Для такой системы в целом теплоемкость могла бы быть и меньше нуля, т. е. система может нагреваться по мере уменьшения энергии. Заметим, что это не противоречит тому, что теплоемкость положительна для каждой малой части такой системы, так как энергия всей системы в таких условиях не равна сумме энергий ее частей, поскольку существует еще дополнительная энергия гравитационного взаимодействия между этими частями.

§ 30. Критическая точка

В § 29 было сказано, что для того чтобы выражение (29,2) было положительно, необходимо осуществление условий (29,3) и (29,4). Отсюда были получены условия устойчивости состояний (29,5) и (29,6).

Возможен случай, когда в (29,4) вместо знака неравенства стоит знак равенства, т. е. когда

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 = 0, \quad (30,1)$$

причем (29,3) выполняется. Другими словами, и в (29,6) стоит знак равенства, т. е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (30,2)$$

причем $c_v > 0$. В этом случае в (29,2) может стоять как знак неравенства, так и знак равенства, в зависимости от значений ΔS и ΔV , т. е. второй дифференциал энергии может быть или положительным или равным нулю. Вопрос о том, имеет ли $E - T_0 S + p_0 V$ минимум, требует в этом случае дальнейшего исследования. Такие точки, в которых имеет место (30,1) или (30,2), носят название *критических точек*; мы должны теперь найти условие для того, чтобы критическая точка могла быть устойчивым состоянием.

Заметим здесь, что случай, когда в (29,3) стоит знак равенства, т. е.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = 0, \quad (30,3)$$

или, что то же, $c_v = \infty$, невозможен, так как при этом заведомо не могло бы быть удовлетворено условие (29,4) [мы увидим ниже, что невозможен и случай, когда одновременно имеют место $\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = 0$ и (30,1)].

Докажем еще, что в критической точке кроме (30,2) справедливо еще равенство

$$c_p = \infty. \quad (30,4)$$

Действительно, в § 29 было показано, что из (30,1) следует $\frac{\partial(p, T)}{\partial(S, V)} = 0$. Отсюда, в частности, и вытекает (30,2), если перейти к переменным V и T . Но написанное равенство, очевидно, означает, что вообще

$$\frac{\partial(p, T)}{\partial(x, y)} = 0,$$

где x и y — любая пара термодинамических величин (за исключением самой пары p, T). В частности, выбирая переменные p и S , имеем

$$\frac{\partial(p, T)}{\partial(p, S)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{T}{c_p} = 0,$$

откуда и вытекает (30,4).

Обратимся теперь к отысканию условий устойчивости состояния, в котором имеет место (30,1). При этом, очевидно, надо исследовать

именно тот случай, когда левая часть (29,4) равна нулю, т. е. когда ΔS и ΔV таковы, что

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \Delta V^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta V \Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Delta S^2 = 0. \quad (30,5)$$

Принимая во внимание (30,1), это уравнение можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \Delta V \right)^2 = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} \left[\Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \right]^2 = 0$$

или, поскольку $\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T$, $\frac{(\Delta T)^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} = 0$. Отсюда следует $\Delta T = 0$, т. е.

$T = \text{const}$. Таким образом тот факт, что мы рассматриваем случай, когда ΔS и ΔV удовлетворяют (30,5) [причем имеет место (30,1)], означает, что мы рассматриваем равновесие при постоянной температуре системы (температура всех частей системы одинакова).

В предыдущем параграфе указывалось, что условием устойчивости состояния является условие (29,1) для любой малой части системы. При постоянной температуре это условие принимает вид

$$\Delta F + p \Delta V > 0. \quad (30,6)$$

Разложим ΔF в ряд по степеням ΔV (так как $\Delta T = 0$, поскольку T считается теперь постоянной)

$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \Delta V^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \Delta V^3 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \Delta V^4 + \dots$$

Принимая во внимание, что $\frac{\partial F}{\partial V} = -p$, мы видим, что при подстановке ΔF в (30,6) члены первого порядка сокращаются. Кроме того,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Но поскольку мы ищем теперь условие равновесия в критической точке, то согласно (30,2) этот член также равен нулю. Таким образом из (30,6) мы находим

$$\frac{1}{3!} \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \Delta V^3 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \Delta V^4 + \dots > 0. \quad (30,7)$$

Для того чтобы это неравенство было справедливо при любом ΔV , необходимо, очевидно, чтобы член, пропорциональный ΔV^3 , был равен тождественно нулю. Поскольку $\frac{\partial^3 F}{\partial V^3} = - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T$, то мы получаем

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0. \quad (30,8)$$

Кроме, того, необходимо, чтобы при этом член, пропорциональный ΔV^4 , был всегда положителен, что ввиду равенства $\frac{\partial^4 F}{\partial V^4} = - \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T$ даст

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T < 0. \quad (30,9)$$

Условия (30,8) и (30,9) определяют условия устойчивости состояния в случае, когда имеет место (30,2), т. е. для критической точки. Состояния, где при наличии условия (30,2) не удовлетворены условия (30,8) и (30,9), являются неустойчивыми и в природе существовать не могут.

Критическая точка определяется, таким образом, условиями (30,2), (30,8) и (30,9). Из них первые два представляют собой два уравнения с двумя неизвестными (так как из величин V , p , T и т. д. только две могут считаться независимыми). Поэтому эти уравнения определяют отдельные точки; другими словами, критические точки изолированы, т. е. не может быть некоторого непрерывного ряда критических состояний.

Отсюда следует также, что невозможно одновременное осуществление обоих условий (30,1) и (30,3). Действительно, условие (30,1) влечет за собой, как мы видели, необходимость двух условий (30,2) и (30,8). Если присоединить к ним еще одно новое условие, то получатся три уравнения с двумя неизвестными, которые, вообще говоря, не имеют общих решений. Вместе со сказанным в начале этого параграфа относительно невозможности осуществления (30,3) без (30,1) теперь доказывается невозможность состояний с $c_v = \infty$.

§ 31. Принцип Ле-Шателье-Брауна

Предположим, что мы рассматриваем некоторую замкнутую систему, и пусть x и y будут любые две термодинамические величины, относящиеся к любой части системы или к целой системе (в последнем случае это не должна быть величина, значение которой для замкнутой системы по определению постоянно, как, например, ее энергия или объем).

Рассмотрим минимальную работу R , которую необходимо затратить, для того чтобы система перешла в данное состояние из некоторого определенного другого, т. е. работу, которая затрачивается при таком переходе, если он совершается обратимо (какое состояние берется за исходное, для нас сейчас не имеет значения, так как это отражается только на некоторой аддитивной постоянной, исчезающей при дифференцировании). Мы введем, кроме того, обозначения

$$\left(\frac{\partial R}{\partial x} \right)_y = X, \quad \left(\frac{\partial R}{\partial y} \right)_x = Y. \quad (31,1)$$

Когда система находится в состоянии статистического равновесия, работа R должна иметь минимум (см. § 11, 14 и 29). Необходимые условия для этого

$$X = 0, \quad Y = 0, \quad (31,2)$$

и для вторых производных

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0, \quad (31,3)$$

$$\frac{\partial X}{\partial x} \frac{\partial Y}{\partial y} - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0 \quad (31,4)$$

[при этом, очевидно, $\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$].

Предположим теперь, что в системе нарушается состояние равновесия по величине x , т. е. изменяется величина x , причем нарушается первое из условий (31,2). Если бы y осталось при этом отклонении от равновесия неизменным, то нарушилось бы и второе из условий (31,2), т. е. и равновесие по величине y . Но равновесие по y вновь восстанавливается в системе, т. е. при этом величина y изменяется так, чтобы второе из условий (31,2) восстановилось. Пока равновесие по y не успело восстановиться, т. е. y осталось неизменным, изменение величины X определяется производной $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y$. Когда равновесие по y установилось, это изменение определяется производной $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0}$ (т. е. производная берется при постоянной — равной нулю — величине Y).

Сравним эти две производные. Пользуясь свойствами якобианов, мы находим

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}.$$

В состоянии равновесия знаменатель второго члена в этом выражении положителен согласно (31,3). Учитывая, кроме того, неравенство (31,4), мы видим, что

$$0 < \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} < \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y. \quad (31,5)$$

Эти неравенства составляют содержание так называемого *принципа Ле-Шателье-Брауна* (Le Chatelier-Braun).

Минимальная работа, которая должна быть произведена над некоторым телом (в данном случае над некоторой частью нашей замкнутой системы) с температурой и давлением T и p , погруженным в среду с T_0 и p_0 (в данном случае роль среды играют остальные части системы), для того чтобы перевести его в другое состояние, согласно (14,2) есть

$$dR = dE - T_0 dS + p_0 dV.$$

Подставляя $dE = T dS - p dV$, переписываем это в виде

$$dR = (T - T_0) dS - (p - p_0) dV. \quad (31,6)$$

Пусть, например, x есть энтропия S некоторой части замкнутой системы, а y — любая другая величина, характеризующая эту часть.

Тогда $X = T - T_0$, как видно из (31,6). Условие равновесия $X = 0$ дает $T = T_0$, т. е. равенство температур всех частей системы. Неравенства (31,5) принимают вид

$$0 < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y. \quad (31,7)$$

Смысл этих неравенств заключается в следующем. Предположим, что система выводится из состояния равновесия тем, что энтропия некоторой ее части увеличивается, — например, ей сообщается некоторое количество тепла. При этом изменяется (увеличивается) температура этой части; это изменение определяется производной $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y$, пока равновесие не успело еще вновь восстановиться. Вслед за выведением системы из равновесия в ней начнутся процессы, ведущие к его восстановлению, причем изменение температуры данной части системы с увеличением ее энтропии во вновь установившемся равновесии определяется производной $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0}$. (31,7) показывает, что восстановление равновесия происходит так, что уменьшается увеличение температуры данной части, происшедшее при отклонении от равновесия, т. е. как бы ослабляется воздействие (нагревание), выводящее систему из равновесия.

Пусть теперь x есть объем V некоторой части замкнутой системы, а y — любая другая величина. Совершенно аналогично будем иметь из (31,6) $X = -(p - p_0)$. В равновесии $X = 0$, т. е. $p = p_0$. Тогда (31,5) дает

$$0 > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{Y=0} > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_y. \quad (31,8)$$

Предположим, что система выводится из равновесия тем, что уменьшается объем некоторой ее части. При этом давление этой части увеличивается. Пока равновесие не успело вновь восстановиться, увеличение давления определяется производной $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_y$. Когда равновесие вновь восстановится, это увеличение определяется производной $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{Y=0}$. (31,8) показывает, что изменение давления по абсолютной величине при этом уменьшается. Таким образом и в этом случае при восстановлении равновесия как бы ослабляется воздействие (уменьшение объема), выводящее систему из равновесия.

Поэтому принцип Ле-Шателье-Брауна можно сформулировать следующим образом: *всякая система, находящаяся в равновесии, при внешнем воздействии, выводящем ее из этого состояния, стремится перейти в состояние, при котором это воздействие ослабляется.*

Различные примеры применений принципа Ле-Шателье-Брауна будут приведены в дальнейшем.

В заключение заметим еще, что если в (31,7) взять в качестве величины y объем данной части системы, то, как мы знаем, условие $Y = 0$ означает $p = p_0$, т. е. постоянство давлений. Поскольку $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{c_p}$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{c_v}$, то из (31,7) мы находим уже известный нам результат

$c_p > c_v > 0$. Аналогично, если в (31,8) взять в качестве u энтропию S данной части, то условие $Y=0$ означает $T=T_0$, т. е. постоянство температуры. (31,8) дает тогда

$$0 > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S,$$

т. е. изотермическая сжимаемость больше адиабатической.

§ 32. Распределение Гаусса

Уже много раз подчеркивалось, что для систем с большим числом степеней свободы, какими являются макроскопические тела, физические величины практически всегда равны своим средним значениям, лишь чрезвычайно редко испытывая более или менее значительные отклонения от этих значений. Однако, как ни редко, но такие отклонения могут происходить, и можно поставить вопрос о том, чему равна вероятность того, что какая-либо физическая величина x будет иметь значение, отличное от ее среднего значения x_0 на $\Delta x = x - x_0$. Напомним, что значительность и частоту отклонений от среднего значения удобно характеризовать флуктуацией данной величины x , под которой подразумевается $\sqrt{(\Delta x)^2}$ (см. § 2).

Рассмотрим какую-нибудь замкнутую систему, и пусть x будет обозначать некоторую физическую величину, характеризующую состояние этой системы; она может, в частности, относиться лишь к части системы (если она относится к целой системе, то это, конечно, не должна быть величина, остающаяся постоянной для замкнутой системы по ее определению, например энергия). Нашей задачей является нахождение вероятности того, что эта величина будет иметь значение x , отличное от ее среднего значения x_0 в состоянии равновесия. Пусть $d\Gamma$ будет элемент фазового пространства замкнутой системы, точки которого соответствуют значениям величины x между x и $x + dx$. Мы знаем (см. § 6), что вероятность того, что система будет находиться в этом элементе объема, т. е. вероятность значений x в данном интервале dx , пропорциональна самому объему $d\Gamma$:

$$dw \sim d\Gamma.$$

Обозначим через $\Delta\Gamma$ статистический вес (см. § 6) макроскопического состояния, в котором среднее значение рассматриваемой величины равно тому ее значению x , вероятность которого мы ищем. Можно, очевидно, написать тождественно

$$dw \sim \Delta\Gamma \frac{d\Gamma}{\Delta\Gamma}.$$

Но $\Delta\Gamma = e^\sigma$, где σ есть энтропия системы в рассматриваемом макроскопическом состоянии. Поэтому можно написать

$$dw \sim e^\sigma \frac{d\Gamma}{\Delta\Gamma}.$$

Поскольку всякая область фазового пространства пропорциональна, в частности, соответствующему интервалу значений величины x , то оче-

видно, что $\frac{d\Gamma}{\Delta\Gamma} = \frac{dx}{\Delta x}$, где Δx — интервал значений x , соответствующий области $\Delta\Gamma$ фазового пространства. Таким образом

$$dw \sim e^\sigma \frac{1}{\Delta x} dx.$$

Оба множителя при dx , т. е. e^σ и $\frac{1}{\Delta x}$ суть функции от x . Однако зависимость первого из них от x гораздо более существенна, чем зависимость второго, так как она экспоненциальна. Поэтому можно считать dw просто пропорциональной e^σ , пренебрегая $\frac{1}{\Delta x}$. Таким образом

$$dw(x) \sim e^\sigma dx. \quad (32,1)$$

Энтропия σ замкнутой системы должна иметь максимум в состоянии статистического равновесия, т. е. когда, в частности, $x = x_0$. Поскольку σ есть функция также и от x , то отсюда следует, что

$$\left.\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right|_{x=x_0} = 0, \quad \left.\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2}\right|_{x=x_0} < 0.$$

Поэтому если разложить σ в ряд по степеням $x - x_0 = y$, то мы получим $\sigma = \sigma(x_0) - \frac{\lambda}{2} y^2 + \dots$ где $-\lambda$ есть значение второй производной при $x = x_0$ (λ есть, очевидно, положительная величина). Поскольку отклонение величины x , как и всяких физических величин вообще, от своего среднего значения, вообще говоря, очень мало, то в приведенном разложении можно ограничиться написанными членами. Подставляя его в (32,1), мы получим

$$dw(x) = A e^{-\frac{\lambda}{2} y^2} dx$$

(так как $e^{\sigma(x_0)}$ есть постоянная величина). Нормировочный коэффициент A определяется, как всегда, из условия

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\frac{\lambda}{2} y^2} dy = 1.$$

Мы написали здесь dy вместо dx , так как y отличается от x только на постоянную x_0 ; интегрирование по dy надо, очевидно, произвести от $-\infty$ до $+\infty$, так как x может отклоняться от x_0 как в ту, так и в другую сторону. При этом, даже если бы y не мог принимать всех значений от $-\infty$ до $+\infty$, тем не менее интегрировать можно было бы все равно в этих пределах, так как подинтегральная функция очень быстро уменьшается с увеличением абсолютной величины y и расширенные области интегрирования не отражаются заметно на интеграле. Отсюда мы получаем $A = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}}$. Подставляя это в $dw(x)$, находим

$$dw(x) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{\lambda}{2} y^2} dx. \quad (32,2)$$

Эта формула определяет, таким образом, вероятность того, что рассматриваемая величина будет иметь значение x (вернее, значение, лежащее между x и $x + dx$), отличающееся от ее среднего значения x_0 на y . Такой вид распределения вероятностей носит название *распределения Гаусса* (Gauss). Отметим, что все распределение вероятностей определяется одной лишь величиной λ .

Как и надо было ожидать, эта вероятность имеет максимум при $x = x_0$, т. е. $y = 0$, быстро уменьшаясь при увеличении y в обе стороны, причем тем быстрее, чем больше λ .

Другими словами, среднее значение величины x есть в то же время и наиболее вероятное. Заметим, что это имеет место лишь постольку, поскольку мы пренебрегли высшими членами в разложении σ по степеням y .

Выясним еще смысл величины λ , входящей в (32,2). Для этого найдем флуктуацию (вернее, квадрат флуктуации) величины x , т. е. $\overline{y^2}$. Согласно определению средних значений находим ¹⁾

$$\overline{y^2} = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-\frac{\lambda}{2} y^2} dy = \frac{1}{\lambda}.$$

Таким образом $\lambda = \frac{1}{\overline{y^2}}$. Подставляя это в (32,2), находим распределение Гаусса в виде

$$dw(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi y^2}} e^{-\frac{y^2}{2y^2}} dx. \quad (32,3)$$

Отсюда следует, что действительно, чем меньше флуктуация величины x , тем более острый максимум имеет вероятность при $y = 0$, т. е. тем менее вероятны более или менее значительные отклонения от среднего значения.

В заключение этого параграфа укажем еще следующее. Зная флуктуацию величины x , можно найти флуктуацию любой функции $f(x)$ от этой величины. А именно, поскольку отклонение y , вообще говоря, мало, то можно написать

$$\Delta f(x) = \left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_0} y.$$

Поэтому

$$\overline{(\Delta f)^2} = \left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_0}^2 \overline{y^2}. \quad (32,4)$$

$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_0}^2$ есть постоянная величина и поэтому может быть вынесена из под знака среднего.

§ 33. Распределение Гаусса для нескольких величин

В предыдущем параграфе мы рассматривали вероятность отклонения какой-либо одной физической величины от своего среднего значения,

¹⁾ См. сноску на стр. 56.

т. е. флуктуацию только одной величины. Теперь мы определим вероятность одновременного отклонения нескольких величин (отъезжающих опять-таки к любой части замкнутой системы или к целой системе) от своих средних значений.

Совершенно аналогично тому, как мы нашли (32,1), можно найти вероятность того, что величины x_1, x_2, \dots, x_n будут иметь значения, находящиеся в данных интервалах dx_1, dx_2, \dots, dx_n в виде

$$dw(x_1 \dots x_n) \sim e^\sigma dx_1 dx_2 \dots dx_n, \quad (33,1)$$

где σ есть энтропия всей системы в макроскопическом состоянии, в котором средние значения величин x_1, \dots, x_n равны как раз тем значениям, вероятность которых мы ищем. σ есть, очевидно, функция, в частности, и от всех величин x_1, x_2, \dots, x_n .

Имея в виду дальнейшие применения результатов этого параграфа, удобнее, однако, пользоваться вместо этой формулы другой, которую легко из нее получить. Раньше всего можно, очевидно, написать вместо $dw \sim e^\sigma dx_1 \dots dx_n$:

$$dw \sim e^{\Delta\sigma} dx_1 \dots dx_n, \quad (33,2)$$

где $\Delta\sigma$ есть изменение энтропии при отклонении от состояния статистического равновесия (это выражение отличается от предыдущего лишь на постоянный множитель). Для малых флуктуаций, т. е. незначительных отклонений от равновесия, эту формулу можно написать иначе. Пусть

кривая на рис. 4 изображает энтропию σ всей системы в состоянии статистического равновесия как функцию от энергии E системы. Отрезок $-\Delta\sigma$ изображает изменение σ при флуктуации. Отрезок же R есть тогда, очевидно, минимальная работа (работа при постоянной энтропии), необходимая для того, чтобы перевести систему из состояния равновесия в данное. С другой стороны, производная $\frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\Theta}$, где Θ есть температура системы при равновесии (собственно говоря, следовало бы писать Θ_0 , но мы для удобства будем здесь писать Θ). Из рис. 4 видно, следовательно, что $\Delta\sigma = -\frac{R}{\Theta}$, и формула (33,2) переходит в

$$dw \sim e^{-\frac{R}{\Theta}} dx_1 \dots dx_n. \quad (33,3)$$

Аналогично тому, как мы это делали в § 32, разложим R в ряд по степеням $y_1 = x_1 - x_1^0, y_2 = x_2 - x_2^0, \dots, y_n = x_n - x_n^0$, где $x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$ суть средние значения величин x_1, x_2, \dots, x_n в состоянии равновесия. Поскольку в состоянии равновесия работа R должна иметь минимум (а именно, равна нулю), то значения первых производных от R по x_1, x_2, \dots, x_n при $x_1 = x_1^0, \dots$ равны нулю, и, таким образом, разло-

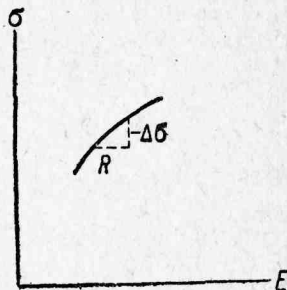


Рис. 4.

жение $\frac{R}{\Theta}$ в ряд (до членов второго порядка) имеет вид

$$\frac{R}{\Theta} = \sum_{i,k} \frac{\lambda_{ik}}{2} y_i y_k. \quad (33,4)$$

Величины λ_{ik} представляют собой значения вторых производных работ по x_i и x_k при $x_1 = x_1^0$ и т. д., деленных на Θ (при этом, очевидно $\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$). Поскольку R должна иметь минимум, то квадратичная форма $\sum \lambda_{ik} y_i y_k$ должна быть существенно положительной. Подставляя (33,4) в (33,3), находим

$$d\omega = A e^{-\frac{\lambda_{ik} y_i y_k}{2}} dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

Мы опустили при этом, как это обычно делается, в показателе знака суммирования; в дальнейшем в этом параграфе по дважды повторяющимся индексам всегда будет подразумеваться суммирование.

Для того чтобы определить постоянную A , надо воспользоваться условием нормировки, которое можно написать аналогично тому, как мы писали в § 32, в виде

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\lambda_{ik} y_i y_k}{2}} dy_1 \dots dy_n = 1. \quad (33,5)$$

Для того чтобы найти этот интеграл, поступим следующим образом. Произведем над величинами y_1, y_2, \dots, y_n линейное преобразование:

$$y_i = \alpha_{ik} y'_k, \quad (33,6)$$

которое превращает квадратичную форму $\lambda_{ik} y_i y_k$ в сумму квадратов $y_i'^2$. Для того чтобы было

$$\lambda_{ik} y_i y_k = y_m'^2$$

или, как можно еще написать

$$\lambda_{ik} y_i y_k = y'_k y'_k \delta_{ik}$$

(где δ_{ik} равно нулю при $i \neq k$ и равно единице при $i = k$), надо, очевидно, чтобы коэффициенты α_{ik} преобразования удовлетворяли соотношениям

$$\lambda_{ik} \alpha_{il} \alpha_{km} = \delta_{lm},$$

в чем нетрудно убедиться, подставляя (33,6) в $\lambda_{ik} y_i y_k$.

Далее, известно, что если имеются два детерминанта $|a_{ik}|$ и $|b_{ik}|$, то детерминант, составленный из сумм $a_{il} b_{lk}$, т. е. $|a_{il} b_{lk}|$, равен произведению детерминантов $|a_{ik}|$ и $|b_{ik}|$, и аналогично для большего числа детерминантов. Поскольку детерминант $|\delta_{ik}| = 1$, то из написанного выше соотношения между λ_{ik} и коэффициентами преобразования (33,6) следует, что

$$|\lambda_{ik}| \cdot |\alpha_{ik}|^2 = 1, \quad (33,7)$$

где, как обычно, две вертикальные черты обозначают детерминант.

Производя преобразование в интеграле (33,5), находим

$$A |\alpha_{ik}| \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{y_i'^2}{2}} dy_1' \dots dy_n' = 1,$$

как якобиан $\frac{\partial(y_1, \dots, y_n)}{\partial(y_1', \dots, y_n')} = |\alpha_{ik}|$. Этот интеграл распадается теперь на произведение n интегралов, интегрируя которые мы получаем

$$A = \frac{1}{|\alpha_{ik}| (2\pi)^{n/2}}.$$

Подставляя на основании (33,7) $|\alpha_{ik}| = \frac{1}{\sqrt{|\lambda_{ik}|}}$, находим

$$A = (2\pi)^{-n/2} \sqrt{|\lambda_{ik}|}.$$

Таким образом мы находим распределение Гаусса для нескольких величин в виде

$$d\omega = \frac{\sqrt{|\lambda_{ik}|}}{(2\pi)^{n/2}} e^{-\frac{\lambda_{ik} y_i y_k}{2}} dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (33,8)$$

Вместо $dx_1 \dots dx_n$ можно, конечно, писать и $dy_1 \dots dy_n$.

Как и для случая одной величины, наиболее вероятное значение каждой из величин x_i есть ее среднее значение x_i^0 (причем $y_i = 0$), что опять-таки связано с тем, что в разложении (33,4) мы ограничились членами второго порядка.

Поскольку x_i^0 есть среднее значение величины x_i , то согласно определению средних значений

$$\frac{\sqrt{|\lambda_{ik}|}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i e^{-\frac{\lambda_{ik}}{2} (x_i - x_i^0) (x_k - x_k^0)} dx_1 \dots dx_n = x_i^0,$$

в чем легко убедиться и непосредственным интегрированием, заменяя предварительно x_l через y_l и интегрируя затем от $-\infty$ до $+\infty$.

Дифференцируя это равенство по x_k^0 , находим

$$\frac{\sqrt{|\lambda_{ik}|}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i \lambda_{ki} (x_i - x_i^0) e^{-\frac{\lambda_{ik}}{2} (x_i - x_i^0) (x_k - x_k^0)} dx_1 \dots dx_n = \delta_{ik}.$$

Левая часть этого равенства есть не что иное, как среднее значение произведения $\frac{x_i X_k}{\Theta}$, где

$$X_k = \Theta \lambda_{ki} y_i = \frac{\partial R}{\partial y_i} = \frac{\partial R}{\partial x_i}. \quad (33,9)$$

Таким образом $\overline{x_i X_k} = \delta_{ik} \Theta$. Но поскольку $x_i = x_i^0 + y_i$ и $\overline{x_i^0 X_k} = x_i^0 \overline{X_k} = 0$, так как $\overline{X_k} = 0$, то написанное равенство равносильно равенству

$$\overline{y_i X_k} = \delta_{ik} \Theta. \quad (33,10)$$

Подставляя сюда (33,9), находим (меняя для удобства индексы)

$$\lambda_{nl} \overline{y_l y_i} = \delta_{ni}.$$

Умножим обе части этого равенства на λ_{kn}^{-1} (т. е. на компоненту тензора, обратного λ_{kn}) и просуммируем по индексу n : $\lambda_{kn}^{-1} \lambda_{nl} \overline{y_l y_i} = \lambda_{ki}^{-1} \delta_{ni}$. Но по определению обратного тензора $\lambda_{kn}^{-1} \lambda_{nl} = \delta_{kl}$, так что $\delta_{kl} \overline{y_l y_i} = \lambda_{ki}^{-1} \delta_{ni}$, и ввиду определения δ_{ik}

$$\overline{y_k y_i} = \lambda_{ki}^{-1}. \quad (33,11)$$

Наконец, определим еще $\overline{X_i X_k}$. Мы имеем согласно (33,9) и (33,10) $\overline{X_i X_k} = \lambda_{il} \overline{y_l X_k} \Theta = \lambda_{il} \delta_{lk} \Theta^2$, откуда

$$\overline{X_i X_k} = \lambda_{ik} \Theta^2. \quad (33,12)$$

Если флуктуации величин x_1 и x_2 статистически независимы, то, как было показано в § 3, среднее значение произведения флуктуаций этих величин равно нулю. (33,11) показывает, что это имеет место если $\lambda_{12}^{-1} = 0$. Можно легко показать, что это условие не только необходимо, но и достаточно, т. е. что и обратно, если $\lambda_{12}^{-1} = 0$, то флуктуации независимы.

В заключение определим еще флуктуацию какой-нибудь функции $f(x_1, \dots, x_n)$ от величин x_1, x_2, \dots, x_n . Как и в § 32, можно написать, поскольку отклонения y_1, \dots, y_n от средних значений, вообще говоря, малы, $\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x_i} y_i$. Здесь под $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ понимаются значения производных при $x_1 = x_1^0, \dots, x_n = x_n^0$. Отсюда

$$(\Delta f)^2 = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} \overline{y_i y_k} \quad (33,13)$$

или, подставляя (33,11),

$$(\Delta f)^2 = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} \lambda_{ik}^{-1}. \quad (33,14)$$

§ 34. Флуктуации термодинамических величин

Мы займемся теперь определением флуктуаций термодинамических величин, относящихся к некоторой сравнительно малой части большой замкнутой системы. Самую замкнутую систему можно при этом рассматривать по отношению к этой части как среду, в которой она находится. Поэтому мы и будем ниже говорить о термодинамических величинах, относящихся как к системе, находящейся в среде, так и к любым малым частям некоторой замкнутой системы.

Всякая такая часть (или система в среде) почти всегда находится в равновесии с остальными частями системы, или со средой; при этом,

очевидно, ее температура и давление равны температуре и давлению всей системы (или среды). Мы должны теперь найти вероятность того, что эта малая часть будет находиться в некотором состоянии, отличном от состояния равновесия, причем, соответственно, ее термодинамические величины будут иметь значения, отличные от тех значений, которые они имеют в состоянии равновесия.

В § 33 было показано, что для небольших флуктуаций можно написать

$$w \sim e^{-\frac{R}{\Theta}}. \quad (34,1)$$

R есть, при этом, минимальная работа, необходимая для того, чтобы перевести рассматриваемую систему (или часть замкнутой системы) из состояния равновесия со средой (или остальными частями системы) в то состояние, вероятность которого мы ищем.

В (34,1) можно подставить выражение для R из (14,2), а именно: $R = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V$. Здесь $\Delta E, \Delta S, \Delta V$ — изменения энергии, энтропии и объема рассматриваемой малой части при отклонении от состояния равновесия. T_0 и p_0 — температура и давление всей замкнутой системы, которые, очевидно, являются в то же время температурой и давлением рассматриваемой части в состоянии равновесия. В дальнейшем мы будем, как и в § 29 и 30, всегда опускать индексы нуль у всех величин, стоящих в качестве коэффициентов перед отклонениями термодинамических величин от своих значений в равновесии. Следует помнить, что в отношении всех этих коэффициентов всегда подразумевается их значение в состоянии равновесия.

Подставляя выражение для R в (34,1), находим

$$w \sim e^{-\frac{\Delta E - T \Delta S + p \Delta V}{kT}}. \quad (34,2)$$

Заметим, что в таком виде эта формула применима к любым флуктуациям малых частей системы, т. е. к отклонениям от состояния равновесия как небольшим, так и значительным (под значительными флуктуациями здесь подразумеваются такие, при которых, например, ΔE не мало по сравнению с энергией данной малой части, но, конечно, мало по сравнению с энергией всей системы). В применении к малым флуктуациям (какими, вообще говоря, флуктуации и являются) (34,2) дает следующее.

Разлагая ΔE в ряд, мы получим, так же как в § 29,

$$\Delta E - T \Delta S + p \Delta V = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta V \Delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right].$$

Как легко убедиться, это выражение можно написать в виде

$$\frac{1}{2} \left[\Delta S \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right] \text{ или } \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V).$$

Таким образом мы получаем вероятность (34,2) отклонения системы от состояния равновесия в виде

$$w \sim e^{-\frac{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}}. \quad (34,3)$$

Из этой общей формулы можно найти флуктуации различных термодинамических величин. Выберем сначала в качестве независимых переменных V и T . Тогда

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V, \quad \Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

Пользуясь результатом задачи 1 § 15 и формулой $c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, первое из этих равенств можно написать в виде $\Delta S = \frac{c_v}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V$. Подставляя эти выражения в показатель формулы (34,3), мы видим, что члены с $\Delta V \Delta T$ сокращаются и остается

$$w \sim e^{-\frac{c_v}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}{2kT} (\Delta V)^2}. \quad (34,4)$$

Это выражение распадается на два множителя, зависящих соответственно от ΔT и ΔV . Это значит, что вероятности для отклонений температуры и объема от своих значений в состоянии равновесия независимы. Другими словами, *флуктуации температуры и объема независимы* (см. § 3). Поскольку при этом $\overline{\Delta T \Delta V} = \overline{\Delta T} \overline{\Delta V}$, а каждое из $\overline{\Delta T}$ и $\overline{\Delta V}$ равно нулю, то

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0. \quad (34,5)$$

Сравнивая поочередно каждый из двух множителей, на которые распадается (34,4), с общей формулой (32,3) распределения Гаусса, применимой к любым величинам, относящимся к любой части замкнутой системы или к целой системе, можно найти флуктуации температуры и объема. Мы находим, таким образом,

$$(\overline{\Delta T})^2 = \frac{kT^2}{c_v} \quad (34,6)$$

$$(\overline{\Delta V})^2 = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (34,7)$$

Заметим, что поскольку $(\Delta T)^2$ и $(\Delta V)^2$ являются, очевидно, величинами существенно положительными, то отсюда опять вытекают термодинамические неравенства (29,5) и (29,6).

Выберем теперь в качестве независимых переменных в (34,3) p и S . Тогда

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S, \quad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p.$$

Но

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 W}{\partial p \partial S} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

и поэтому

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S.$$

Аналогично же формуле $c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ $\Delta T = \frac{T}{c_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p$. Подставляя ΔV и ΔT в (34,3), находим

$$w \sim e^{-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2k c_p} (\Delta S)^2}{2kT}}. \quad (34,8)$$

Как и (34,4), это выражение распадается на множители, зависящие соответственно от Δp и ΔS . Другими словами, *флуктуации энтропии и давления независимы* и потому

$$\overline{\Delta S \Delta p} = 0. \quad (34,9)$$

Сравнивая (34,8) с (32,3), находим флуктуации

$$(\overline{\Delta S})^2 = k c_p \quad (34,10)$$

$$(\overline{\Delta p})^2 = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = -kT \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S. \quad (34,11)$$

(34,7) представляет собой флуктуацию объема некоторой части системы, причем эта часть содержит определенное число N частиц. Деля обе части на N^2 , находим флуктуацию объема, приходящегося на одну частицу:

$$\overline{\left(\frac{\Delta V}{N}\right)^2} = -\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (34,12)$$

Найдем теперь флуктуацию числа частиц, находящихся в определенном, выделенном из системы объеме. Поскольку при этом V есть заданная величина, то $\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N}$, и поскольку ΔN есть малая величина, $V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N$. Подставляя это в (34,12), находим

$$(\overline{\Delta N})^2 = -\frac{kTN^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (34,13)$$

Заметим, что в критической точке, где $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ обращается в нуль, а c_p — в бесконечность (см. § 30), флуктуации объема и энтропии становятся бесконечными.

Задачи

1. Найти флуктуацию энергии $(\overline{\Delta E})^2$ (пользуясь в качестве независимых переменных V и T).

Решение. Имеем

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T$$

или согласно результату задачи 3 § 15 и (12,7)

$$\Delta E = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \Delta V + c_v \Delta T.$$

Поэтому

$$\overline{(\Delta E)^2} = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]^2 \overline{(\Delta V)^2} + c_v^2 \overline{(\Delta T)^2}$$

[так как, согласно (34,5), $\overline{\Delta V \Delta T} = 0$] или, согласно (34,6) и (34,7),

$$\overline{(\Delta E)^2} = - \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]^2 kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + c_v kT^2.$$

2. Найти $\overline{(\Delta W)^2}$ (пользуясь переменными p и S).
Решение. Имеем

$$\Delta W = \left(\frac{\partial W}{\partial p} \right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_p \Delta S$$

или, согласно (12, 4), $\Delta W = V \Delta p + T \Delta S$. Поэтому [принимая во внимание (34,9)]

$$\overline{(\Delta W)^2} = V^2 \overline{(\Delta p)^2} + T^2 \overline{(\Delta S)^2}$$

или, согласно (34,10) и (34,11),

$$\overline{(\Delta W)^2} = -kTV^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S + kT^2 c_p.$$

3. Найти $\overline{\Delta T \Delta p}$ (пользуясь переменными V и T).
Решение. Имеем

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

Отсюда, согласно (34,5), $\overline{\Delta T \Delta p} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \overline{(\Delta T)^2}$ или, согласно (34,6),

$$\overline{\Delta T \Delta p} = \frac{kT^2}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

4. Найти $\overline{\Delta V \Delta p}$ (пользуясь переменными V , T).
Решение. Находя Δp , как в предыдущей задаче, получаем

$$\overline{\Delta V \Delta p} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \overline{(\Delta V)^2}$$

или, согласно (34,7),

$$\overline{\Delta V \Delta p} = -kT.$$

5. Найти $\overline{\Delta S \Delta V}$ (пользуясь переменными V , T).
Решение. Имеем

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

или, согласно задаче 1 § 15 и (12,6), $\Delta S = \frac{c_v}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V$. Отсюда

$$\overline{\Delta S \Delta V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \overline{(\Delta V)^2} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T kT.$$

6. Найти $\overline{\Delta S \Delta T}$ (пользуясь переменными V и T).
Решение. Находя ΔS , как и в предыдущей задаче, получаем

$$\overline{\Delta S \Delta T} = \frac{c_v}{T} \overline{(\Delta T)^2} = kT.$$

7. Найти $\overline{(\Delta N)^2}$ для идеального газа.Решение. Подставляя (в 34,13) $V = \frac{NkT}{p}$, находим $\overline{(\Delta N)^2} = N$.

§ 35. Приближение к состоянию равновесия

Всякая замкнутая система рано или поздно приходит в состояние статистического равновесия. Рассмотрим какую-нибудь систему, еще не находящуюся в равновесии.

Рассмотрим ряд величин x_1, x_2, \dots, x_n , характеризующих всю систему в целом или ее отдельные части (в первом случае это не должны быть величины, остающиеся для замкнутой системы постоянными по ее определению, как, например, энергия или объем). Значения этих величин вполне определяют состояние системы; эти значения в состоянии равновесия мы обозначим посредством $x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$. Если система не находится в равновесии, то величины x_1, x_2, \dots, x_n изменяются со временем $[x_i = x_i(t)]$. Скорость изменения величины x_i в каждом состоянии определяется производной \dot{x}_i , являющейся функцией от значений x_1, \dots, x_n в этом состоянии:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (35,1)$$

В состоянии равновесия энтропия S всей замкнутой системы имеет максимум. Мы, однако, будем пользоваться не этим условием, а тем, что в состоянии равновесия должна иметь минимум работа, необходимая для того, чтобы обратимо перевести систему в данное состояние из некоторого определенного другого (например, из состояния равновесия), т. е. минимальная работа, необходимая для такого перехода. Необходимыми условиями этого являются

$$X_1 = 0, \quad X_2 = 0, \quad \dots, \quad X_n = 0, \quad (35,2)$$

где X_i обозначает (как в § 33) производную

$$X_i = \frac{\partial R}{\partial x_i}. \quad (35,3)$$

Эти условия должны удовлетворяться при $x_i = x_i^0$.

Предположим, что система находится в состоянии, близком к равновесному. Это значит, что каждая из величин x_i лишь мало отличается от своего значения x_i^0 в равновесии, т. е.

$$x_i = x_i^0 + y_i, \quad (35,4)$$

где y_i есть малая величина. Разложим теперь производные X_i в ряд по степеням y_i , причем ограничимся членами первого порядка. Мы получим равенства вида

$$X_i = \alpha_{ik} y_k \quad (35,5)$$

(по дважды повторяющемуся значку везде подразумевается суммирование). Членов нулевого порядка в разложении не может быть, так как при $y_i = 0$ (т. е. в равновесии) все X_i должны обратиться в нуль. Коэффициенты α_{ik} представляют собой производные от X_i (при $x_1 = x_1^0, \dots$),

$$\text{т. е. } \alpha_{ik} = \left. \frac{\partial X_i}{\partial x_k} \right|_{x_1=x_1^0, \dots} = \left. \frac{\partial^2 R}{\partial x_i \partial x_k} \right|_{x_1=x_1^0, \dots}. \quad \text{Отсюда видно, что}$$

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki}. \quad (35,6)$$

Аналогично можно разложить в ряд и каждое из \dot{x}_i , т. е. представить \dot{x}_i в виде

$$\dot{x}_i = \beta_{ik} y_k. \quad (35,8)$$

Члены нулевого порядка и здесь должны обращаться в нуль, так как в состоянии равновесия скорости изменения всех x_i также должны быть равны нулю. Коэффициенты β_{ik} не должны быть, вообще говоря, симметричными относительно индексов i и k .

Если из (35,5) выразить величины y_i через величины X_i и подставить их в (35,7), то и \dot{x}_i окажутся выраженными в виде линейных комбинаций X_i , т. е. мы получим равенства

$$\dot{x}_i = \gamma_{ik} X_k. \quad (35,9)$$

Мы докажем теперь, что коэффициенты γ_{ik} симметричны относительно индексов i и k , т. е.

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \quad (35,10)$$

Величины γ_{ik} мы назовем *кинетическими коэффициентами*.

Для доказательства предположим, что система не находится в состоянии равновесия благодаря тому, что она испытывает флуктуации. Возьмем значение какой-нибудь из величин x_i в некоторый момент времени t и значение другой величины x_k в момент времени $t + \tau$ и усредним произведение $x_i(t) x_k(t + \tau)$ по времени t (при заданном значении τ). Но в §7 было указано, что флуктуации симметричны по отношению к будущему и прошедшему. Поэтому совершенно безразлично брать ли при усреднении значения величины x_k в момент времени на τ больший или меньший, чем момент времени, в который мы берем значение величины x_i . Следовательно, средние значения произведений $x_i(t) x_k(t + \tau)$ и $x_i(t + \tau) x_k(t)$ должны быть равны друг другу:

$$\overline{x_i(t) x_k(t + \tau)} = \overline{x_i(t + \tau) x_k(t)}. \quad (35,11)$$

Продифференцируем теперь это равенство по τ и затем положим $\tau = 0$. Мы получим тогда

$$\overline{x_i \dot{x}_k} = \overline{\dot{x}_i x_k}. \quad (35,12)$$

Заметим, что при дифференцировании по τ производная имеет различный знак, смотря по тому, берется ли производная в сторону увеличения или уменьшения времени. При дифференцировании равенства (35,10) с обеих сторон надо брать производную в одном и том же направлении. Поэтому, например, если написать (35,10) в виде

$$\overline{x_i(t) x_k(t + \tau)} = \overline{x_i(t) x_k(t - \tau)},$$

то при дифференцировании по τ надо справа изменить знак у производной,

Подставим теперь в (35,11) выражение (35,8) для \dot{x}_i :

$$\overline{x_i \gamma_{kl} X_l} = \overline{\gamma_{il} X_l x_k}.$$

согласно (33,10), $\overline{x_i X_l} = \Theta \delta_{il}$ и потому

$$\gamma_{kl} \delta_{il} = \gamma_{ki} = \gamma_{il} \delta_{ik} = \gamma_{ik},$$

с. (35,9) доказано.

Из (35,9) и (35,8) следует, что величины \dot{x}_i могут быть представлены в виде

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}, \quad (35,12)$$

$$f = -\frac{1}{2} \gamma_{ik} X_i X_k. \quad (35,13)$$

тогда производная от работы R по времени запишется в виде

$$\dot{R} = \frac{\partial R}{\partial x_i} \dot{x}_i = X_i \dot{x}_i = -X_i \frac{\partial f}{\partial X_i}.$$

Поскольку f есть квадратичная функция от X_i , то по теореме Эйлера

$$\dot{R} = -2f. \quad (35,14)$$

Совершенно аналогично можно доказать, что, если выразить производные по времени от величин X_i в виде линейных функций от y_i

$$\dot{X}_i = \zeta_{ik} y_k, \quad (35,15)$$

то коэффициенты ζ_{ik} симметричны:

$$\zeta_{ik} = \zeta_{ki}. \quad (35,16)$$

Очевидно, что

$$dR = \frac{\partial R}{\partial x_k} dx_k = X_k dy_k = \alpha_{ki} y_i dy_k = y_i d(\alpha_{ki} y_k) = y_i dX_i$$

подставляя (35,5) и помня, что $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$. Отсюда видно, что

$$\frac{\partial R}{\partial X_i} = y_i. \quad (35,17)$$

С другой стороны, аналогично (35,12) можно на основании (35,16) написать

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial y_i}, \quad (35,18)$$

$$f = -\frac{1}{2} \zeta_{ik} y_i y_k. \quad (35,19)$$

Поэтому производную \dot{R} можно написать также и в виде

$$\dot{R} = \frac{\partial R}{\partial X_i} \dot{X}_i = y_i \dot{X}_i = -y_i \frac{\partial f}{\partial y_i} = -2f.$$

Этот результат совпадает с (35,14), так что обе функции f (35,13) являются одной и той же функцией, но только выражены через разные переменные. Поскольку R должно уменьшаться, то квадратичная форма f должна быть существенно положительна.

Из полученных результатов следуют, в частности, весьма важные выводы относительно зависимости действующих в системе сил от скоростей ее движущихся частей. Предположим, что эти скорости малы. Тогда силы можно разложить в ряд по степеням скоростей. Обозначим координаты движущихся частей системы через λ_i , а соответствующие силы через f_i . В выражении

$$f_i = f_i^{(0)} + \zeta_{ik} \dot{\lambda}_k + \dots \quad (35,20)$$

первый член представляет собой силы, действующие при $\dot{\lambda}_i = 0$, т. е. при адиабатическом движении, которые согласно § 9 равны $(\frac{\partial E}{\partial \lambda_i})_S$. Второй член, очевидно, изображает дополнительные силы, возникающие вследствие неполной адиабатичности процесса.

Напишем уравнения движения

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{\lambda}_i} = f_i = f_i^{(0)} + \zeta_{ik} \dot{\lambda}_k, \quad (35,21)$$

где K — кинетическая энергия движущихся частей системы. Поскольку энтропия и объем системы, находящейся в данном состоянии, не зависят от скоростей кинетическая энергия K есть работа R (см. § 11), которая должна быть произведена для того, чтобы обратимо перевести систему при данных λ_i из некоторого исходного состояния в данное, т. е. придать ей скорости $\dot{\lambda}_i$. Поэтому $\frac{\partial K}{\partial \dot{\lambda}_i} = \frac{\partial R}{\partial \dot{\lambda}_i}$, и если рассматривать скорости $\dot{\lambda}_i$ как величины x_i (или y_i , что все равно, так как в равновесии все скорости равны нулю), о которых речь была выше, то $\frac{\partial K}{\partial \dot{\lambda}_i}$ будут соответствующими X_i . Уравнения (35,21) делаются тогда аналогичными разложению (35,15), с тем отличием, что в них имеются еще члены, не содержащие $\dot{\lambda}_k$ (член $f_i^{(0)}$).

Можно, однако, убедиться, что это последнее обстоятельство несущественно, и можно доказать, аналогично (35,16), что $\zeta_{ik} = \zeta_{ki}$. Для этого рассмотрим флуктуацию, при которой происходит отклонение от равновесия при заданных λ_i , так что скорости приобретают значения $\dot{\lambda}_i$. Умножим обе части (35,21) на какую-нибудь скорость $\dot{\lambda}_i$ и усредним по флуктуациям скоростей:

$$\overline{\dot{\lambda}_i \frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{\lambda}_i}} = \overline{\dot{\lambda}_i f_i^{(0)}} + \overline{\dot{\lambda}_k \zeta_{ik} \dot{\lambda}_i}. \quad (35,22)$$

Среднее (по флуктуации) значение скорости $\dot{\lambda}_i$ равно нулю, так как вероятность флуктуации $w \sim e^{-\frac{R}{\Theta}} \sim e^{-\frac{K}{\Theta}}$, и поскольку K — квадратичная по $\dot{\lambda}_k$ функция, то w есть четная функция от скоростей, и при

интегрировании $\dot{\lambda}_i w$ получается нуль. Отсюда следует, что первый член правой части в (35,22) исчезает (следует помнить, что $f_i^{(0)}$, которые суть функции только от координат, считаются при этом постоянными, так как рассматривается флуктуация при заданных λ_k). Дальнейшее доказательство совершенно аналогично доказательству (35,9) или (35,16). Мы можем, таким образом, написать уравнения движения (35,20) в виде

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{\lambda}_i} = f_i^{(0)} - \frac{\partial f}{\partial \dot{\lambda}_i}, \quad (35,23)$$

$$f = -\frac{1}{2} \zeta_{ik} \dot{\lambda}_i \dot{\lambda}_k.$$

Функция f называется *диссипативной функцией* (или функцией рассеяния). Уравнения (35,23) являются, следовательно, уравнениями макроскопического движения для тел, движение которых сопровождается необратимыми процессами, — другими словами, для движения, сопровождающегося трением.

ГЛАВА VII

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

§ 36. Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Введенные в главе III термодинамические величины: энергия, энтропия, свободная энергия и т. д., являются, конечно, функциями от числа частиц, т. е. молекул того тела, к которому они относятся. Относительно вида этих функций можно высказать некоторые общие положения, не зависящие от конкретных свойств тела. Эти свойства связаны со свойством *аддитивности* большинства термодинамических величин.

Аддитивность энергии и энтропии была подчеркнута еще в § 4 и 6. Поскольку температура и давление для находящихся в равновесии систем постоянны вдоль всей системы, то и величины F , Φ и W согласно их определению также представляют собой величины аддитивные. Другими словами, все эти величины для сложной системы равны сумме этих величин для ее макроскопических частей. В частности, если мы увеличим некоторую систему (однородную) в несколько раз, то во столько же раз должны измениться и все величины E , F и т. д.

Поскольку увеличение системы обозначает увеличение числа ее частиц, то отсюда следует, что для систем, состоящих из одинаковых частиц, все эти величины должны быть однородными функциями первого порядка относительно аддитивных переменных, т. е. числа частиц N и объема V . В применении к каждой из этих термодинамических величин в отдельности это приводит к следующим результатам.

Энергия E системы является функцией, кроме N , от энтропии S и объема V системы. Обе эти величины сами по себе также аддитивны. Отсюда вытекает, что E как функция от N , S и V должна иметь вид

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (36,1)$$

что представляет собой наиболее общий вид однородной функции n -го порядка от N , S и V .

Свободная энергия F есть функция от N , T и V . Поскольку температура постоянна вдоль всей системы, а объем аддитивен, то из тех соображений мы можем написать

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right).$$

Совершенно аналогично для тепловой функции W , которая есть функция от N , S и давления p , мы получим (помня, что p , как и T , постоянно вдоль системы)

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, p\right).$$

Наконец, для термодинамического потенциала Φ , являющегося функцией от N , p , T , получаем

$$\Phi = Nf(p, T).$$

Во всех предыдущих главах число частиц в системе предполагалось заданным числом, которое не может изменяться. Теперь мы будем рассматривать это число как параметр, который может принимать различные значения, так же как и другие величины, характеризующие систему.

В таком случае в термодинамическом тождестве для dE , например, в виде (10,2), надо прибавить член, пропорциональный dN , т. е. написать

$$dE = T dS - p dV + \mu dN,$$

где

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V}.$$

Величина μ носит название *химического потенциала* системы.

Так же как мы получили (12,3), (14,10) и (14,13), мы будем иметь теперь

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN,$$

$$dW = T dS + V dp + \mu dN,$$

$$d\Phi = -S dT + V dp + \mu dN.$$

Из формул (36,7—9) следует:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V}, \quad \mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{p, T}, \quad \mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{p, S},$$

т. е. химический потенциал можно получить дифференцированием любой из величин E , F , Φ или W по числу частиц, причем, однако, он будет выражен через различные переменные.

Из (36,10) и (36,4) следует, что $\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = f(p, T)$, т. е.

$$\Phi = N\mu(p, T).$$

Во всех этих формулах предполагается, что тело состоит из одинаковых частиц.

§ 37. Равновесие неоднородных систем

Выведенное в § 10 условие равенства давлений во всех частях находящейся в равновесии системы относилось только к однородным системам, термодинамические величины которых определялись, в частности, полным объемом. Предположим теперь, что мы имеем дело с неоднородной системой; это значит, что различные части системы находятся в различных внешних условиях и потому могут иметь разные свойства. Поскольку система теперь уже не может быть характеризована своим объемом как целым, то и понятие давления для всей системы теряет смысл. Можно говорить лишь о давлении отдельных частей системы, причем по себе достаточно однородных. Эти давления, однако, уже не могут быть непременно равны друг другу. Примером такой системы может служить атмосфера, давление которой различно на разных высотах, соответственно тому, что внешние условия, т. е. поле тяжести, при этом меняются.

Рассмотрим, как мы делали в § 8 и 10, два каких-нибудь тела, представляющих собой вместе замкнутую систему и находящихся в равновесии друг с другом; их общая энтропия должна быть при этом максимальной. Вместо таких двух тел можно, конечно, рассматривать любые части большой системы; при равновесии должна быть максимальна и энтропия всей системы, и, в частности, должна быть максимальна и энтропия двух данных частей по отношению к процессам, при которых состояние всех остальных частей не меняется. Общее число частиц $N = N_1 + N_2$ в двух данных частях остается, следовательно, при этом постоянным. Обозначим энтропию обеих частей через $S = S_1 + S_2$. Одним из необходимых условий ее максимальности является условие

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} dN_2 = 0.$$

Но поскольку $dN_1 + dN_2 = 0$, то это можно переписать как

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right) dN_1 = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}.$$

Из (36,5) мы видим, что производная от энтропии по числу частиц есть $\frac{\mu}{T}$. Таким образом мы находим, что $\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$. Но температура в равновесии одинакова, т. е. $T_1 = T_2$, так что $\mu_1 = \mu_2$. Таким образом для находящейся в равновесии неоднородной системы, кроме условия постоянства температуры вдоль всей системы, имеет место условие

$$\mu = \text{const},$$

т. е. химические потенциалы различных частей системы или находящихся в равновесии друг с другом тел равны друг другу. При этом химический потенциал каждой части является функцией от ее температуры и давления, а также от параметров, характеризующих внешние условия. Если система однородна, то значит, и внешние условия везде одинаковы, а следовательно, и значения характеризующих их параметров

езде одинаковы. Тогда из постоянства μ и T автоматически следует постоянство давления вдоль всей системы.

В частности, если внешними, вызывающими неоднородность условиями, в которых находится система, является внешнее поле, то условие (37,1) дает следующее. Пусть будет u потенциальная энергия отдельной молекулы во внешнем поле. Она есть функция от ее координат, причем, если поле достаточно однородно (речь идет о поле тяжести), чтобы не меняться заметно на протяжении размеров молекулы, то, вообще говоря, только от координат центра инерции молекулы. Тогда энергия какой-либо части системы, самой по себе достаточно однородной (а это значит, что внешние условия, т. е. поле, и внутри этой части должны иметь достаточно постоянное значение), будет равна сумме ее энергии Nu без внешнего поля и потенциальной энергии Nu во внешнем поле (N есть число молекул в рассматриваемой части; энергия каждой из них равна u , причем значения для всех молекул этой части, согласно сказанному, должны быть почти одинаковы). Химический потенциал такой части согласно (36, 6) $\mu = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{\partial E_0}{\partial N} + u = \mu_0 + u$, где μ_0 — химический потенциал в отсутствии поля. Таким образом для находящейся во внешнем поле системы должно быть согласно (37,1)

$$\mu_0 + u = \text{const.} \quad (37,2)$$

Умножив это условие на число частиц N в рассматриваемой части системы, мы получим условие

$$\Phi_0 + U = \text{const.} \quad (37,3)$$

где $\Phi_0 = N\mu_0$ — термодинамический потенциал, а $U = Nu$ — потенциальная энергия данной части. Это условие можно написать в дифференциальной форме, проинтегрировав его по координатам: $d\Phi_0 + dU = 0$, или, поскольку вообще $d\Phi = -SdT + Vdp$, а температура в данном случае постоянна вдоль всей системы (одно из условий равновесия):

$$Vdp + dU = 0. \quad (37,4)$$

Задачи

1. Найти зависимость давления от высоты для идеального газа, находящегося в поле, в котором каждая молекула имеет потенциальную энергию $u(x, y, z)$.

Решение. Условие равновесия (37,2) принимает в данном случае вид [подставляя для μ_0 выражение (22,8)]

$$kT \ln p + \chi(T) + u = \text{const.}$$

Отсюда

$$p = p_0 e^{-\frac{u}{kT}}.$$

Постоянная p_0 есть, очевидно, давление в местах, где $u = 0$. В поле тяжести $u = mgz$ и p_0 есть давление на поверхности земли.

2. То же для неидеального газа, описываемого термодинамическим потенциалом (25,6).

Решение. Подставляя в (25,6) Φ_{id} из (22,8), находим

$$\Phi = NkT \ln p + N\chi(T) - \frac{NpJ}{2}.$$

Условие равновесия (37,2) принимает вид

$$\mu = kT \ln p + \chi(T) - \frac{pJ}{2}.$$

Условие равновесия (37,2) принимает вид

$$kT \ln p + \chi(T) - \frac{pJ}{2} + u = \text{const.}$$

Поскольку J мало, то можно написать $p = ae^{-\frac{u}{kT} + \frac{pJ}{2kT}}$. а вместо p в правой части этого равенства подставить $ae^{-\frac{u}{kT}} \left(1 + \frac{pJ}{2kT}\right)$.

$$p = ae^{-\frac{u}{kT}} \left(1 + \frac{Ja}{2kT} e^{-\frac{u}{kT}}\right).$$

§ 38. Механическое равновесие

В предыдущем параграфе мы нашли условия статистического равновесия для системы, находящейся во внешнем поле. Для такой системы могут, однако, существовать и такие состояния, которые не являются статистически равновесными, но при которых в системе все же не происходит макроскопическое движение ее частей. В таких случаях говорят, что система находится в *механическом равновесии*. Мы займемся теперь отысканием условий, при которых система может находиться в таком равновесии.

Рассмотрим некоторую часть системы, движущуюся (макроскопически) некоторой скоростью v . Предположим, далее, что это движение совершается обратимо и притом теплоизолированно. Другими словами, процесс совершается адиабатически, т. е. энтропия рассматриваемой части остается постоянной. При своем движении данная часть системы переходит от одних стационарных внешних условий к другим. В § 13 было показано, что при таком движении остается постоянной полная тепловая функция $W_{\text{полн}}$ рассматриваемой части системы. При этом $W_{\text{полн}} = E_{\text{полн}} + pV$, где $E_{\text{полн}}$ — полная энергия данной части. Выделяя кинетическую энергию $\frac{Mv^2}{2}$, мы напишем условие $W_{\text{полн}} = \text{const}$ в виде

$$W' + \frac{Mv^2}{2} = \text{const.} \quad (38,1)$$

где W' включает в себя потенциальную энергию U данной части системы, т. е. $W' = W + U$.

Из механики известно, что система находится в равновесии (механическом) тогда, когда ее потенциальная энергия (т. е. ее энергия за вычетом кинетической) имеет экстремум. При этом равновесие устойчиво, если потенциальная энергия имеет минимум. Из равенства (38,1) видно, что в нашем случае роль потенциальной энергии играет величина W' . Поэтому мы заключаем, что в состоянии механического равно-

весьма W' должно иметь экстремум. Это значит, что должно выполняться условие $dW' = 0$ или, написав $W' = W + U$,

$$dW + dU = 0,$$

причем dW берется при постоянной энтропии (так как движение предполагается адиабатическим). В силу общего соотношения $dW = TdS + Vdp$ [см. (12,3)] это условие можно написать в виде

$$Vdp + dU = 0$$

(так как $dS = 0$). Дифференцирование в этом равенстве производится очевидно, по координатам рассматриваемой части системы, т. е. по ее различным положениям в пространстве.

Равенство (38, 3), которое должно выполняться для любой части данной системы, представляет собой условие механического равновесия. Оно тождественно с условием (37, 4), полученным в качестве условия статистического равновесия системы, находящейся во внешнем поле. Отличие, однако, заключается в том, что при статистическом равновесии должна быть, кроме того, постоянна вдоль всей системы температура, что не обязательно для механического равновесия.

Если внешнего поля нет, т. е. $U = 0$, то условие (38, 3) превращается в $dp = 0$, т. е. при механическом равновесии в системе, не находящейся во внешнем поле, давление должно быть постоянным вдоль всей системы.

Условие (38, 3), однако, еще недостаточно для того, чтобы равновесие было устойчивым, так как величина $W + U = W'$ при этом может иметь как минимум, так и максимум. Найдем теперь условие устойчивости механического равновесия, т. е. условие, достаточное для того, чтобы W' имело минимум. В этом случае выведенная из состояния равновесия система стремится вновь вернуться в него.

Для того чтобы найти это условие, рассмотрим две какие-нибудь части исследуемой системы. Их энтропии обозначим через S_1 и S_2 , давления в тех местах системы, где находятся рассматриваемые части, — через p_1 и p_2 и, наконец, координаты, определяющие их расположение, обозначим условно посредством x_1 и x_2 . Вообще давление p является здесь всегда функцией от координат, т. е. в каждом месте системы существует определенное давление. Если вся система находится в механическом равновесии, то для каждой ее части $dW' = 0$ согласно (38, 2), причем дифференцирование производится по координатам данной части при постоянной ее энтропии. В частности, это имеет место для рассматриваемых двух частей, т. е.

$$dW'(S_1, p(x), x)|_{x=x_1} = 0, \quad dW'(S_2, p(x), x)|_{x=x_2} = 0.$$

Предположим, что первая из этих двух частей адиабатически перешла в место, которое раньше занимала вторая. При этом ее координаты приобретают значение x_2 , давление делается равным $p_2 = p(x_2)$, а энтропия остается равной S_1 . Для того чтобы система находилась в устойчивом равновесии, т. е. чтобы для каждой ее части W' имело минимум, необходимо, чтобы при таком переходе $W'(S_1)$ увеличивалось.

при дальнейшем перемещении данной части в том же направлении $W'(S_1)$ должно продолжать увеличиваться. Последнее означает, что $dW'(S_1, p(x), x)|_{x=x_2}$ должно быть больше нуля. Поскольку $dW'(S_2, p(x), x)|_{x=x_2} = 0$, то это требование можно записать в виде

$$dW'(S_1, p(x), x)|_{x=x_2} = \\ = dW'(S_1, p(x), x)|_{x=x_2} - dW'(S_2, p(x), x)|_{x=x_2} > 0.$$

Если обе части выбраны так, что $S_2 - S_1$ мало, то в этом неравенстве можно разложить $dW'(S_1, p(x), x)|_{x=x_2}$ в ряд по степеням $S_1 - S_2$ и написать

$$d\{W'(S_1, p, x) - W'(S_2, p, x)\} = (S_1 - S_2) d\frac{\partial W'}{\partial S} > 0.$$

Разность $S_2 - S_1$ имеет тот же знак, что и дифференциал dS энтропии в месте, определяемом координатами x_2 , так как при дальнейшем передвижении рассматриваемой части системы энтропия продолжала бы изменяться в том же направлении (напоминаем, что дифференциал энтропии есть, как и для всех других величин, дифференциал по координатам, т. е. dS есть разность энтропий двух бесконечно близких частей системы, аналогично тому, как $S_2 - S_1$ есть разность энтропий двух произвольных частей). Кроме того, $\frac{\partial W'}{\partial S} = \frac{\partial W}{\partial S} = T$, и поэтому написанное выше неравенство эквивалентно неравенству

$$-dS(dT)_S > 0. \quad (38,4)$$

Это условие должно выполняться для всякой части системы, для того чтобы последняя находилась в устойчивом равновесии. Дифференцирование производится, как и в предыдущих формулах, по координатам данной части; $(dT)_S$ обозначает дифференциал температуры как функции от S, p и x при постоянной энтропии по координатам.

Заметим, что неустойчивое механическое равновесие ведет к появлению в системе макроскопического движения ее частей. Это движение носит название *конвекции*. Поэтому условие устойчивости механического равновесия является в то же время условием отсутствия конвекции в системе.

Придадим условию (38,4) более удобный вид. Для этого заметим, что $(dT)_S = dT - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dS$. Подставляя это в (38,4) и деля на dS^2 , получим

$$\frac{dT - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dS}{dS} < 0 \quad (38,5)$$

$$\frac{dT}{dS} < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p. \quad (38,6)$$

Это условие, конечно, всегда выполнено, если температура постоянна вдоль всей системы, т. е. $\frac{dT}{dS} = 0$. Действительно, $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{c_p}$ всегда положительно, так как всегда $c_p > 0$ (см. § 29).

В случаях, когда внешнее поле, в котором находится система, таково, что его наличие не изменяет зависимости между различными термодинамическими величинами системы, неравенство (38,5) можно представить в другом виде. Это всегда имеет место, когда потенциальная энергия каждой частицы зависит только от положения ее центра инерции в пространстве, но не зависит ни от ее ориентации, ни от ее внутреннего состояния. Этому условию удовлетворяет, например, гравитационное поле.

В таком случае мы можем написать

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S dp,$$

и (38,5) принимает вид $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \frac{dp}{dS} < 0$ или

$$\frac{dS}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S} < 0.$$

Выражая теперь dS через dT и dp и умножая обе части неравенства на всегда положительную величину $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{c_p}$, имеем

$$\frac{dT}{dp} - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S < 0.$$

Отсюда окончательно условие отсутствия конвекции:

$$\frac{dT}{dp} < \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

В зависимости от знака $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (см. задачу 15, § 15), т. е. от

того, расширяется или сжимается вещество при нагревании, эта формула дает верхний или нижний предел для $\frac{dT}{dp}$.

Задача

Найти градиент температуры в столбе идеального газа в поле тяжести, при котором может начаться конвекция.

Решение. Пусть z — высота над уровнем земли. Перепишем (38,8)

в виде

$$\frac{dT}{dz} \frac{dz}{dp} \frac{c_p}{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)} < 1.$$

зависимость p от z дается формулой $p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$ (см. задачу 1 § 37). Поэтому $\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{Nk}{p}$, и мы получаем условие отсутствия конвекции в виде

$$\left|\frac{dT}{dz}\right| < \frac{mNg}{c_p}.$$

§ 39. Распределение Гиббса для систем с переменным числом частиц

В выведенном в § 16 распределении Гиббса, как и во всех других формулах предыдущих глав, число частиц в рассматриваемой системе мы считали заданным постоянным числом. В случае же, когда число частиц не является постоянным числом, а может принимать различные значения, эти формулы уже недостаточны. Мы выведем теперь формулу распределения для таких систем, в которых число частиц может принимать различные значения. При этом, как и раньше, все частицы предполагаются одинаковыми.

Для этого мы воспользуемся формулой (16,2), дающей вероятность того, что некоторая часть замкнутой системы находится в элементе $d\Gamma$ своего фазового пространства. Однако энтропию σ' остальной части системы надо теперь рассматривать не как функцию только от энергии, а также и как функцию числа частиц. А именно, если мы ищем вероятность $d\omega_N$ для такого состояния данной части системы, при котором она содержит N частиц и находится в элементе $d\Gamma_N$ фазового пространства, то энтропию σ' надо рассматривать как функцию от энергии $E_0 - E(p, q)$ остальных частей систем, а также от $N_0 - N$, т. е. от числа частиц во всей замкнутой системе, не считая данной части (N_0 — число частиц во всей системе). Заметим, что элемент фазового пространства рассматриваемой части системы надо писать теперь с индексом N , так как фазовое пространство различно (имеет различное число измерений) при различном числе частиц. Таким образом мы приходим к формуле

$$d\omega_N \sim e^{\sigma'[E_0 - E(p, q), N_0 - N]} d\Gamma_N. \quad (39,1)$$

Наиболее важным случаем является тот, когда рассматриваемая часть замкнутой системы имеет всегда энергию, значительно меньшую энергии E_0 всей системы, и число ее частиц всегда мало по сравнению с числом частиц во всей системе. В этом случае можно разложить σ' в ряд по степеням $E(p, q)$ и N , причем ограничиться только членами первого порядка. Из формулы (36,5), которую можно написать в виде

$$d\sigma = \frac{dE}{\Theta} + \frac{p}{\Theta} dV - \frac{\mu}{\Theta} dN,$$

следует, что производная от энтропии по числу частиц есть деленный на Θ химический потенциал с обратным знаком. При этом, как мы знаем из § 37, при равновесии химический потенциал во всех частях системы

одинаков. Разложение в ряд энтропии σ в формуле (39,1), дает, таким образом,

$$d\omega_N = Ae^{\frac{\mu N - E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma_N$$

[коэффициент при $E(p, q)$ в разложении равен, как и в § 16, $-\frac{1}{\Theta}$]. Вводя вместо постоянной A новую постоянную Ω , удовлетворяющую равенству $A = e^{\frac{\Omega}{\Theta}}$, мы получаем распределение Гиббса для систем с переменным числом частиц в виде

$$d\omega_N = e^{\frac{\Omega + \mu N - E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma_N. \quad (39,2)$$

Функция распределения или плотность вероятности, определяемая из $d\omega_N = \rho_N d\Gamma_N$, есть, таким образом,

$$\rho_N = e^{\frac{\Omega + \mu N - E(p, q)}{\Theta}}. \quad (39,3)$$

ρ_N есть функция от всех импульсов и координат и числа частиц рассматриваемой системы, являющейся сравнительно малой частью некоторой замкнутой системы. Поэтому условие нормировки, т. е. равенства единице суммы всех вероятностей, напишется теперь в виде

$$\sum_N \int \rho_N d\Gamma_N = \sum_N \int e^{\frac{\Omega + \mu N - E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma_N = 1, \quad (39,4)$$

где \sum_N означает суммирование по всем возможным числам частиц системы. Поскольку $e^{\frac{\Omega}{\Theta}}$ не зависит от N , а также от импульсов и координат, то этот множитель можно вынести как за знак интеграла, так и за знак суммы. Множитель $e^{\frac{\mu N}{\Theta}}$ не зависит от импульсов и координат, но зависит от числа частиц. Его можно вынести поэтому только за знак интеграла. Таким образом

$$e^{\frac{\Omega}{\Theta}} \sum_N e^{\frac{\mu N}{\Theta}} \int e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma_N = 1, \\ e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{\Theta}} \int e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma_N. \quad (39,5)$$

Среднее значение от какой-нибудь величины $M_N(p, q)$, являющейся функцией от импульсов, координат, а также от числа частиц N , определяется, очевидно, по формуле

$$\bar{M} = e^{\frac{\Omega}{\Theta}} \sum_N e^{\frac{\mu N}{\Theta}} \int M_N(p, q) e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma_N.$$

Определим теперь смысл величины Ω . Согласно общему определению энтропии мы находим, пользуясь распределением (39,3),

$$\sigma = \ln \frac{1}{\rho_N} = -\frac{\Omega + \mu \bar{N} - \overline{E(p, q)}}{\Theta} \quad (39,6)$$

$$\Omega + \mu \bar{N} = \overline{E(p, q)} - \Theta \sigma,$$

где \bar{N} — среднее число частиц в данной системе. Но, с другой стороны, согласно (14,5) $\overline{E(p, q)} - \Theta \sigma = E - \Theta \sigma = F$. Сравнивая это с предыдущим, находим для свободной энергии выражение

$$F = \Omega + \mu \bar{N}. \quad (39,7)$$

Отсюда, кстати, видно, что если в распределении (39,3) вместо переменного N подставить \bar{N} , то оно превратится в распределение Гиббса в форме (21,1).

Заметим, что в § 36 (в частности в термодинамических тождествах) под числом частиц N подразумевалось, конечно, среднее число частиц в данном состоянии (точнее, в данном макроскопическом состоянии), аналогично тому, как под энергией E подразумевается средняя энергия. В этом параграфе (а также и в следующем) среднее число частиц обозначается посредством \bar{N} ; в дальнейшем мы будем всегда опускать черту над N , как мы делали это, например, для средней энергии E .

Дифференцируя (39,7), находим $dF = d\Omega + \mu d\bar{N} + \bar{N}d\mu$. Подставляя dF из (36,7), получаем

$$d\Omega = -S dT - \bar{N}d\mu - p dV'. \quad (39,8)$$

Другими словами, величина Ω является термодинамическим потенциалом по отношению к T , μ и V . В частности,

$$\bar{N} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (39,9)$$

$$p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{\mu, T}. \quad (39,10)$$

Ω является, очевидно, величиной аддитивной, как следует непосредственно из (39,7), в силу аддитивности F и \bar{N} и равенства μ для тел, находящихся друг с другом в равновесии. С другой стороны, Ω есть функция от V , μ и T . Из них V аддитивно, а μ и T постоянны; отсюда непосредственно следует, что Ω должно иметь вид $\Omega = Vf(T, \mu)$. Но согласно (39,10) $p = -f(T, \mu)$, и мы получаем

$$\Omega = -pV. \quad (39,11)$$

Заметим, что то же самое получается из (39,7) и (36,11). Действительно,

$$\Omega = F - \mu \bar{N} = F - \Phi = -pV.$$

Аналогично изложенному в § 14, легко показать, что при обратимых процессах при постоянных T , μ , V совершаемая над системой работа dR равна изменению $d\Omega$ потенциала Ω .

Поскольку система стремится перейти в такое состояние, в котором она не способна производить работу, то, следовательно, потенциал стремится к минимуму при процессах с постоянными T , μ , V , а в равновесии Ω имеет минимум по отношению к таким процессам.

Задачи

1. Вывести термодинамическое тождество (39,8) из условия нормировки (39,4) для распределения Гиббса.

Решение. Аналогично тому, как мы поступали при решении задачи § 21, продифференцируем равенство (39,4):

$$d \sum_N \int \rho_N d\Gamma_N = \sum_N \int \rho_N \left\{ \frac{d\Omega}{\Theta} + \frac{Nd\mu}{\Theta} - \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda - d\Theta \frac{\Omega + \mu N - E(p, q, \lambda)}{\Theta^2} \right\} d\Gamma_N = 0$$

(мы снова для краткости предполагаем, что имеется только один внешний параметр λ). Вынося за знаки интегрирования и суммирования величины, не зависящие от p , q и N , находим

$$d\Omega \sum_N \int \rho_N d\Gamma_N + d\mu \sum_N \int N \rho_N d\Gamma_N - d\lambda \sum_N \int \frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \rho_N d\Gamma_N - d\Theta \sum_N \int \left(\frac{\Omega + \mu N - E(p, q, \lambda)}{\Theta} \right) \rho_N d\Gamma_N = 0$$

или, по определению средних значений,

$$d\Omega + \bar{N}d\mu - \frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{\Omega + \mu \bar{N} - E(p, q, \lambda)}{\Theta} d\Theta = 0.$$

Подставляя (39,6), находим

$$d\Omega = -\Theta d\Theta - \bar{N}d\mu - \frac{\partial E(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda.$$

Если параметром λ является объем V , то мы имеем (39,8).

2. Вывести формулу (22,2) для свободной энергии идеального газа при помощи условия нормировки (39,5) для распределения Гиббса.

Решение. Поскольку все молекулы газа одинаковы, то по тем же соображениям, как и в § 21, необходимо вместо $d\Gamma_N$ писать $\frac{d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N}{N!}$, где $d\tau_i$ есть элемент фазового объема для одной молекулы. Тогда (39,5) приобретает вид

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\frac{\mu N}{\Theta}}}{N!} \int \dots \int e^{-\frac{E(p, q)}{\Theta}} d\tau_1 \dots d\tau_N.$$

Для идеального газа $E(p, q) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$, где ϵ_i — энергия i -й молекулы.

представляя это и разбивая интеграл на произведение N интегралов, которые все относятся к одной молекуле, находим

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{\mu}{\Theta} z \right)^N}{N!} = e^{z \frac{\mu}{\Theta}},$$

$$z = \int e^{-\frac{\epsilon}{\Theta}} d\tau$$

$$\frac{z^N}{N!} = e^{z \frac{\mu}{\Theta}}$$

индекс i у ϵ и $d\tau$ опускаем). Логарифмируя полученное равенство, находим

$-\frac{\Omega}{\Theta} = \frac{\mu}{\Theta} z$. Подставим сюда согласно (36,11) и (39,11) $\Omega = -pV$ и $\mu = \frac{\Phi}{N}$ и логарифмируем еще раз; находим

$$\Phi = -N\Theta \ln \frac{\Theta}{pV} z.$$

Учитывая отсюда pV и пользуясь уравнением Клапейрона $pV = N\Theta$, получим формулу (22,2) для F .

3. Если f есть некоторая функция от числа частиц N и энергии $E(p, q)$, то из определения среднего значения \bar{f} найти флуктуацию $\Delta N \Delta f$ и $\Delta \sigma \Delta f$.

Решение. Согласно определению средних значений

$$\bar{f} = \sum_N \int f e^{\frac{\Omega + \mu N - E(p, q)}{\Theta}} d\Gamma_N.$$

Продифференцируем это равенство по μ при постоянном Θ :

$$\left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial \mu} \right)_{\Theta} = \sum_N \int f \left(N + \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) \frac{1}{\Theta} \rho_N d\Gamma_N = \frac{1}{\Theta} (\overline{Nf} - \bar{N}\bar{f}).$$

Так как $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\Theta} = -\bar{N}$ [см. (39,9)]. Но $\overline{Nf} - \bar{N}\bar{f} = \overline{(N - \bar{N})(f - \bar{f})} = \overline{\Delta N \Delta f}$.

Таким образом

$$\overline{\Delta N \Delta f} = \Theta \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial \mu} \right)_{\Theta}.$$

В частности, если $f = N$, то

$$(\overline{\Delta N})^2 = \Theta \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{\Theta}.$$

Химический потенциал μ есть однородная функция нулевого порядка от аддитивных переменных, так как термодинамический потенциал, равный $N\mu$, есть однородная функция первого порядка. В частности, если μ выражено как функция от \bar{N} , V , T , то по теореме Эйлера

$$V \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{\bar{N}, \Theta} + \bar{N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}} \right)_{V, \Theta} = 0.$$

Определяя отсюда $\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}}$, находим

$$(\overline{\Delta N})^2 = \frac{\Theta}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{N}} \right)_{\Theta}} = -\frac{\Theta \bar{N}}{V \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{\Theta}}.$$

и, поскольку $\Phi = \bar{N}\mu$,

$$\overline{(\Delta N)^2} = - \frac{\Theta \bar{N}^2}{V \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{\Theta}} = - \frac{N^2 \Theta}{V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\Theta}}$$

в согласии с (34,13).

Аналогично, дифференцируя \bar{f} по Θ при постоянном μ , можно найти

$$\overline{\Delta f \Delta \tau} = \Theta \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial \Theta} \right)_{\mu}$$

§ 40. Химический потенциал в распределении Больцмана

Применим теперь формулу (39,2) к идеальному газу. Выделим в фазовом пространстве отдельной молекулы этого газа некоторый небольшой участок $\Delta\tau$. Он должен быть настолько мал, чтобы все его точки соответствовали достаточно точно одной и той же энергии ϵ молекулы. Число молекул газа, находящихся в этом участке, не должно быть при этом непременно большим.

Мы будем рассматривать весь газ как некоторую большую замкнутую систему, а совокупность молекул, находящихся в участке $\Delta\tau$, — как некоторую часть всей системы. К этой части, т. е. к системе, состоящей из молекул, находящихся в $\Delta\tau$, мы и применим (39,2). Число этих молекул мы обозначим через N ; тогда энергия рассматриваемой системы будет $N\epsilon$, так как взаимодействием молекул можно, по определению, пренебречь.

Найдем теперь вероятность ω_N того, что в этой системе будет N частиц, т. е. того, что в участке $\Delta\tau$ будет находиться N молекул. Для этого мы должны в (39,2) подставить $N\epsilon$ вместо $E(p, q)$, а вместо $d\Gamma_N$ — выражение $\frac{(\Delta\tau)^N}{N!}$. Последнее совершенно аналогично тому, что мы делали в § 23. Мы получаем тогда

$$\omega_N = e^{-\frac{\Theta + \mu N - N\epsilon}{\Theta}} \frac{(\Delta\tau)^N}{N!} = e^{-\frac{\Theta}{\Theta}} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon}{\Theta}} \Delta\tau \right)^N$$

Вводя обозначение

$$\nu = e^{\frac{\mu - \epsilon}{\Theta}} \Delta\tau, \quad (40,1)$$

мы можем переписать это в виде $\omega_N = A \frac{\nu^N}{N!}$, где буквой A обозначена постоянная $e^{-\frac{\Theta}{\Theta}}$. Эта постоянная определяется из условия нормировки, т. е. из того, что сумма вероятностей всех возможных количеств частиц должна быть равна единице. Суммируя по всем значениям N от нуля до бесконечности, находим $A \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\nu^N}{N!} = A e^{\nu} = 1$, т. е. $A = e^{-\nu}$. Выражение для ω_N принимает, таким образом, вид

$$\omega_N = e^{-\nu} \frac{\nu^N}{N!}. \quad (40,2)$$

Эта формула определяет, следовательно, вероятность того, что в участке $\Delta\tau$ фазового пространства находится N молекул. Она носит название

формулы Смолуховского (Smoluchowski). Существенно отметить, что она применима как к большим, так и к малым N .

Поскольку $A = e^{-\frac{\Theta}{\Theta}}$ и, с другой стороны, $A = e^{-\nu}$, то мы видим, что $\nu = \Theta$ или согласно (40,1)

$$\Omega = - \Theta e^{\frac{\mu - \epsilon}{\Theta}} \Delta\tau. \quad (40,3)$$

Сюда мы непосредственно находим согласно (39,9)

$$\bar{N} = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = e^{\frac{\mu - \epsilon}{\Theta}} \Delta\tau = \nu, \quad (40,4)$$

где ν определяется смыслом величины ν , которая оказывается равной среднему числу частиц в участке $\Delta\tau$. (40,2) можно, таким образом, написать в виде

$$\omega_N = e^{-\bar{N}} \frac{\bar{N}^N}{N!}. \quad (40,5)$$

Возьмем теперь вместо конечного участка $\Delta\tau$ бесконечно малый элемент фазового объема $d\tau$ и обозначим среднее число частиц в этом элементе [как и в § 16 (16,9)] через dN . Тогда (40,4) даст

$$dN = e^{\frac{\mu - \epsilon}{\Theta}} d\tau, \quad (40,6)$$

что очевидно, тождественно с распределением Больцмана (16,10). Мы видим, таким образом, что постоянная c в распределении Больцмана (16,10) связана с химическим потенциалом газа посредством соотношения $c = e^{\frac{\mu}{\Theta}}$.

Задача

Найти флуктуацию числа частиц идеального газа, находящихся в элементе фазового объема $\Delta\tau$.

Решение. В задаче 3 § 39 была найдена формула $\overline{(\Delta N)^2} = \Theta \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{\Theta}$. Подставляя сюда (40,4), находим

$$\overline{(\Delta N)^2} = \Theta e^{\frac{\mu - \epsilon}{\Theta}} \Delta\tau = \bar{N}.$$

Этот же результат можно найти непосредственно из (40,5). Действительно,

$$\begin{aligned} \overline{N^2} &= e^{-\bar{N}} \sum_0^{\infty} N^2 \frac{\bar{N}^N}{N!} = e^{-\bar{N}} \sum_2^{\infty} \frac{N(N-1) \bar{N}^N}{N!} + e^{-\bar{N}} \sum_1^{\infty} \frac{N \bar{N}^N}{N!} = \\ &= e^{-\bar{N}} \bar{N}^2 \sum_2^{\infty} \frac{\bar{N}^{N-2}}{(N-2)!} + e^{-\bar{N}} \bar{N} \sum_1^{\infty} \frac{\bar{N}^{N-1}}{(N-1)!} = e^{-\bar{N}} \bar{N}^2 \sum_0^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{N!} + \end{aligned}$$

$$+ e^{-\bar{N}} \bar{N} \sum_0^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{N!} = \bar{N}^2 + \bar{N}$$

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 = \bar{N}.$$

ГЛАВА VIII

РАВНОВЕСИЕ ФАЗ

§ 41. Условия равновесия фаз

Если у нас имеется некоторая однородная система, то ее состояние может быть определено заданием каких-либо двух термодинамических величин, например, объема V и энергии E . Однако не при всех значениях величин V и E могут существовать устойчивые состояния. Действительно, мы знаем из § 29, что в устойчивом состоянии должны выполняться определенные условия, в частности термодинамические равенства (29,5) и (29,6). Оказывается возможным подобрать такие значения величин V и E , при которых эти условия не выполняются. Таким значениям не будут соответствовать устойчивые состояния однородной системы.

В этих случаях система перестает быть однородной и распадается вообще говоря, на две соприкасающиеся однородные части, находящиеся в разных состояниях. Такие состояния вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, причем они соприкасаются между собой, называются различными фазами вещества. Мы увидим ниже, что для систем, состоящих из одинаковых частиц, может находиться в равновесии друг с другом одновременно не более трех фаз.

Найдем теперь условия равновесия двух фаз друг с другом. Раньше всего, как и для любых находящихся в равновесии систем, должны быть равны друг другу температуры T_1 и T_2 обеих фаз:

$$T_1 = T_2. \quad (41,1)$$

Далее, должно выполняться условие равенства давлений в обеих фазах:

$$p_1 = p_2. \quad (41,2)$$

Действительно, на поверхности соприкосновения обеих фаз их давления должны быть равны по причинам, указанным в § 10 (силы, с которыми действуют обе фазы друг на друга, должны быть равны и противоположны).

Наконец, должно выполняться выведенное в § 37 условие равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (41,3)$$

Если потенциалы выражены как функции от давления и температуры, то, обозначая равные друг другу температуры и давления обеих фаз через p и T , мы получим из (41,3) уравнение $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$, откуда давление и температура находящихся в равновесии фаз могут быть выражены как функции друг от друга. Таким образом две фазы могут находиться в равновесии друг с другом не при любых p и T , а наоборот, задание одной из этих величин вполне определяет вторую. Если, например, откладывать на осях координат давление и темпе-

ратуру, то точки, в которых возможно равновесие фаз, будут лежать на некоторой кривой (кривой равновесия фаз). При этом точки, лежащие на сторонах этой кривой, будут представлять собой однородные состояния. При изменении состояния тела, при котором точка, изображающая состояние, пересекает кривую равновесия фаз, наступает расслоение (при пересечении кривой), после чего тело переходит в другую фазу. Заметим, что при медленном изменении состояния тела оно иногда может остаться однородным даже тогда, когда уже должно было бы наступить разделение фаз. Такие состояния, однако, являются метастабильными, и достаточно, например, привести тело, находящееся в таком состоянии, в соприкосновение с другой фазой, для того чтобы немедленно произошло расслоение и переход в другую фазу. Примерами являются охлажденный пар и перегретая жидкость. Аналогично условиями равновесия трех фаз одного и того же вещества друг с другом будут равенства

$$p_1 = p_2 = p_3, \quad T_1 = T_2 = T_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3. \quad (41,4)$$

Мы обозначим опять общие давления и температуру трех фаз через p и T , то третье условие даст два уравнения: $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T)$ с двумя неизвестными p , T , которые имеют в качестве решений определенные пары значений p и T . На той же диаграмме давления и температуры точки, в которых возможно одновременное существование трех фаз, будут изолированными точками, являющимися точками пересечения кривых равновесия каждых двух из трех фаз. Эти точки носят название *тройных точек*.

Вычислим еще так называемую «теплоту перехода» из одной фазы в другую, т. е. ту теплоту, которая поглощается (или выделяется) при переходе тела из одной фазы в другую. Такой переход совершается, согласно условиям (41,1) и (41,2) равновесия фаз, при постоянных температуре и давлении. В § 12 мы видели [см. (12,1)], что при таких процессах количество тепла равно изменению тепловой функции. Поэтому теплота q перехода есть

$$q = W_2 - W_1, \quad (41,5)$$

где W_2 и W_1 — тепловые функции для определенного количества (числа N частиц) обеих фаз (q есть теплота перехода для этого количества частиц).

Если условие равновесия $\mu_1 = \mu_2$ помножить на число частиц N , то мы получим $\Phi_1 = \Phi_2$ (поскольку $\Phi = N\mu$), где Φ_1 и Φ_2 — термодинамические потенциалы для N частиц обеих фаз. Таким образом $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$, т. е.

$$(E_2 - E_1) + p(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) = (W_2 - W_1) - T(S_2 - S_1) = 0$$

где T и p — температура и давление обеих фаз) и потому

$$q = T(S_2 - S_1). \quad (41,6)$$

Теплота перехода равна, следовательно, разности энтропий обеих фаз, помноженной на температуру, при которой совершается переход. Теплота q положительно, если при переходе из первой фазы во вторую

тепло поглощается (а при обратном переходе — выделяется). Наоборот, q отрицательно, если при этом переходе тепло выделяется. Заметим, что (41,6) вытекает и непосредственно из того, что $Q = \int T dS$ и T постоянно (эта формула применима здесь, так как переход совершается, очевидно, обратимо — обе фазы во время перехода остаются в равновесии друг с другом).

Пусть две кривые на рис. 5 изображают термодинамические потенциалы двух фаз как функцию от температуры (при заданном давлении). Точка пересечения обеих кривых определяет температуру T_0 , при которой (при данном давлении) обе фазы могут находиться в равновесии друг с другом. При всех остальных температурах может существовать либо одна, либо другая фаза. Легко видеть, что при температурах, меньших чем T_0 , существует, т. е. является устойчивой, первая фаза (состояния которой изображаются точками на кривой OA), а при температурах выше T_2 — вторая (кривая OB). Это следует из того, что устойчивым является то состояние, в котором Φ меньше (так как Φ стремится к минимуму; см. § 14). С другой стороны, в точке O пересечения обеих кривых значение производной $\frac{\partial \Phi_1}{\partial T}$ больше чем значение $\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}$, т. е. энтропия первой фазы $S_1 = -\frac{\partial \Phi_1}{\partial T}$ меньше, чем энтропия второй $S_2 = -\frac{\partial \Phi_2}{\partial T}$. Поэтому теплота перехода $q = T(S_2 - S_1)$ положительна. Таким образом мы приходим к выводу, что если при повышении температуры тело переходит из одной фазы в другую, то при этом тепло поглощается. Тот же результат следует и из принципа Ле-Шателье-Брауна.

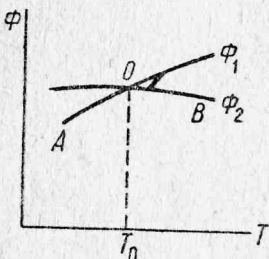


Рис. 5.

Задачи

1. Найти давление насыщенного пара над твердым телом (пар считать идеальным газом; как газ, так и твердое тело подчиняются закону равнораспределения).

Решение. Подставляя в условие равновесия $\Phi_1 = \Phi_2$ выражения для термодинамических потенциалов газа и твердого тела из (27,6) и (28,5) (ввиду малости давления насыщенного пара можно для твердого тела пренебречь величиной pV и заменить Φ на F), находим

$$p = e^{\frac{\alpha - \beta}{k}} \cdot e^{\frac{U_{02} - U_{01}}{kT}} \frac{c_p - c}{T N k}$$

2. Найти теплоту перехода из твердого тела в газ (теплоту возгонки). Твердое тело и газ подчиняются закону равнораспределения.

Решение. Подставляя в $q = W_2 - W_1$ для тепловых функций газа и твердого тела выражения (27,9) и (28,3) (поскольку давление мало, для твердого тела можно считать W равным E), находим

$$q = T(c_p - c) + N(U_{02} - U_{01}).$$

3. Определить максимальную работу, которая может быть получена при переходе из одной фазы в другую при температуре T и давлении p , отличных от температуры T_0 и давления p_0 среды.

Решение. Согласно (14,2) (после изменения знака) искомая работа $R = \Delta E + T_0 \Delta S - p_0 \Delta V$, где $\Delta E, \Delta S, \Delta V$ — изменения энергии, энтропии и объема при процессе. В данном случае

$$R_{\max} = -(E_2 - E_1) + T_0(S_2 - S_1) - p_0(V_2 - V_1)$$

Фазы 1 и 2 отличаются величинами для 1-й и 2-й фаз). С другой стороны, условие равновесия фаз $\Phi_2 - \Phi_1$, т. е. $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$, дает

$$(E_2 - E_1) - T(S_2 - S_1) + p(V_2 - V_1) = 0$$

Температура и давление в обеих фазах одинаковы). Комбинируя это равенство с выражением для R_{\max} , находим

$$R_{\max} = -(T - T_0)(S_2 - S_1) + (p - p_0)(V_2 - V_1)$$

подставляя $q = \frac{S_2 - S_1}{T}$,

$$R_{\max} = (p - p_0)(V_2 - V_1) - \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)q.$$

4. Найти количество тепла, поглощаемое при следующем круговом процессе: с температурой T , находящейся в равновесии с другой фазой, нагревается dT вдоль кривой равновесия обеих фаз; затем оно переходит в другую фазу и охлаждается на dT , опять-таки вдоль кривой равновесия. После этого оно переходит в первую фазу (первоначальное состояние).

Решение. Процесс, очевидно, обратим, так как все время имеется равновесие. Если S_1 и S_2 — энтропии обеих фаз, то количества тепла, поглощаемые в последовательных частях данного процесса, будут: $T dS_1$, $q + dq$, $-T dS_2$, $-q$ [здесь $T(S_2 - S_1)$ есть теплота перехода фаз]. Сумма их

$$dQ = dq - T(dS_2 - dS_1) = dq - Td\left(\frac{q}{T}\right) = \frac{q}{T}dT.$$

Для аналогичного цикла, но конечных размеров (нагревание от T_1 до T_2 вдоль кривой равновесия), количество тепла есть, очевидно,

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{q}{T} dT.$$

5. Найти энтропию пара, находящегося в равновесии с твердым телом (подчиняющимся закону равнораспределения).

Решение. Теплота перехода из твердого тела в пар есть

$$q = T(S_{\text{пар}} - S_{\text{тв. т}}).$$

Следовательно

$$S_{\text{пар}} = \frac{q}{T} + S_{\text{тв. т}}.$$

Энтропия твердого тела $S_{\text{тв. т}} = c \ln T + \alpha$ (см. § 28). Теплота же q была определена в задаче 2 этого параграфа. Пользуясь этим результатом, мы находим

$$S_{\text{пар}} = \frac{q_0}{T} + c \ln T + \text{const},$$

где $q_0 = N(U_{02} - U_{01})$ — не зависящая от температуры часть теплоты перехода. В низких температурах первый член наиболее велик и приближенно

$$S_{\text{пар}} = \frac{q_0}{T} + \text{const}.$$

6. Твердое тело с температурой T_0 , имеющее давление, равное давлению насыщенного пара при температуре T_0 , охлаждается адиабатически до темпера-

туры T . Определить, какая часть его перейдет при этом в пар (твердое тело подчиняется закону равномерного распределения).

Решение. До охлаждения тело имело энтропию $S_1(T_0) = Ns_1(T_0)$, где N — число частиц в нем, а s_1 — энтропия, отнесенная к одной частице. При охлаждении $N\nu$ частиц перешло в пар, а $N(1-\nu)$ осталось в твердом теле. Энтропия всей системы будет теперь $N(1-\nu)s_1(T) + N\nu s_2(T)$, где s_2 — энтропия пара, отнесенная к одной молекуле. Из условия $Ns_1(T_0) = N(1-\nu)s_1(T) + N\nu s_2(T)$ находим $\nu = \frac{s_1(T_0) - s_1(T)}{s_2(T) - s_1(T)}$. Энтропия твердого тела есть $s_1 = c \ln T + \alpha$, где

c — теплоемкость, отнесенная к одной молекуле, а разность $s_2 - s_1 = \frac{q}{T}$, где q — теплота перехода из твердого тела в пар (опять-таки для одной частицы). Подставляя это, находим

$$\nu = \frac{cT}{q} \ln \frac{T_0}{T}.$$

7. Пар с температурой T_0 , имеющий давление, при котором он может находиться в равновесии с твердым телом той же температуры, адиабатически охлаждается до температуры T . Определить, какая часть его перейдет при этом в твердое тело.

Решение. Совершенно аналогично предыдущей задаче находим

$$\nu = \frac{s_1(T_0) - s_1(T)}{s_2(T) - s_1(T)},$$

где теперь s_1 — энтропия пара, а s_2 — твердого тела (на одну частицу). Как раньше, $s_1(T) - s_2(T) = \frac{q}{T}$, а для s_1 можно воспользоваться результатом, полученным в задаче 5. Тогда

$$\nu = 1 - \frac{T}{T_0}.$$

§ 42. Формула Клапейрона-Клаузиуса

Мы выведем теперь некоторые формулы, касающиеся равновесия каких-либо двух фаз. Для этого мы воспользуемся условием равновесия $\mu_1 = \mu_2$, которое будет теперь удобнее написать в виде

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (42,1)$$

Возьмем теперь от обеих частей этого равенства полную производную по температуре. Φ_1 и Φ_2 являются функциями от давления и температуры (одинаковых для обеих фаз). Необходимо, однако, помнить, что эти обе переменные в данном случае не независимы, так как дело идет о равновесии двух фаз, которое, как было выяснено в § 41, при данной температуре возможно только при определенном давлении, т. е. давление и температура связаны функциональной зависимостью, изображаемой кривой равновесия фаз. Поэтому при дифференцировании по T мы из (42,1) имеем

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \frac{dp}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \frac{dp}{dT}.$$

Пользуясь тем, что

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = V,$$

получаем отсюда

$$-S_1 + V_1 \frac{dp}{dT} = -S_2 + V_2 \frac{dp}{dT}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2}, \quad (42,2)$$

S_1, V_1 и S_2, V_2 — энтропии и объемы обеих фаз (для данного числа частиц).

В этой формуле разность $S_1 - S_2$ удобно выразить через теплоту перехода из одной фазы в другую. Подставляя $q = T(S_2 - S_1)$, нахо-

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (42,3)$$

Эта формула носит название *формулы Клапейрона-Клаузиуса* (Clapeyron, Clausius). Она определяет изменение давления находящихся в равновесии фаз при изменении температуры или, другими словами, изменение давления с температурой вдоль кривой равновесия фаз. Та же

формула (если написать ее в виде $\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{q}$) определяет, очевидно, изменение температуры перехода между двумя фазами (например, при замерзания или кипения) при изменении давления. Поскольку объем газа всегда больше объема жидкости (с тем же числом частиц), при переходе жидкости в пар тепло поглощается, то, следовательно, температура кипения при увеличении давления всегда повышается

(положительно). Точка же замерзания при увеличении давления повышается или понижается, смотря по тому, увеличивается или уменьшается объем при плавлении.

Все эти следствия формулы (42,3) находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье-Брауна (§ 31). Рассмотрим, например, жидкость, находящуюся в равновесии со своим насыщенным паром. Если увеличить давление, то согласно принципу Ле-Шателье-Брауна температура кипения должна повыситься, вследствие чего часть пара перейдет в жидкость. В свою очередь, повлечет за собой уменьшение давления, т. е. пар, как бы противодействует выводящему ее из равновесия воздействию.

Рассмотрим частный случай формулы (42,3), когда одной из фаз является газ, который мы будем считать идеальным. Примером является пар твердого или жидкого тела, находящегося в равновесии со своим паром, т. е. твердое или жидкое тело и его насыщенный пар (постольку, поскольку пар можно считать идеальным газом). (42,3) определяет тогда изменение давления насыщенного пара с температурой.

Объем газа всегда значительно больше объема конденсированного (твердого или жидкого), содержащего столько же частиц. Поэтому можем пренебречь в (42,3) объемом V_1 по сравнению с объемом V_2 (мы считаем второй фазой газ), т. е. $\frac{dp}{dT} = \frac{q}{TV_2}$. Объем газа можно

выразить через его давление и температуру согласно формуле Клапейрона, т. е. $V_2 = \frac{NkT}{p}$; мы получаем тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{qp}{NkT^2}. \quad (42,3)$$

или

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{NkT^2}. \quad (42,4)$$

Входящая в формулы (42,3) и (42,5) теплота перехода является вообще говоря, функцией от температуры. При уменьшении температуры она, однако, стремится к некоторому пределу и поэтому при достаточно низкой температуре может считаться практически постоянной. Рассмотрим тогда, в частности, случай равновесия конденсированной фазы и ее насыщенного пара. Мы можем пользоваться при этом формулой (42,5), хотя температура и не высока, но насыщенный пар тем не менее близок к идеальному газу, так как при уменьшении температуры плотность такого пара весьма быстро уменьшается и, например, при обычных температурах для большинства веществ практически ничтожна, так что пар с большой степенью точности является идеальным газом. Считая, таким образом, q постоянной, мы получаем, интегрируя (42,5),

$$p = Ae^{-\frac{q}{NkT}}. \quad (42,6)$$

Эта формула дает зависимость давления насыщенного пара от температуры. В действительности, конечно, коэффициент A также зависит от температуры; тем не менее экспоненциальный множитель играет основную роль.

Задачи

1. Определить теплоемкость пара вдоль кривой равновесия жидкости и насыщенного пара (т. е. теплоемкость для процесса, при котором жидкость и пар все время находится в равновесии со своим насыщенным паром). Пар считать идеальным газом.

Решение. Искомая теплоемкость h равна по общему определению

$$h = \frac{dQ}{dT} = T \frac{dS}{dT},$$

где $\frac{dS}{dT}$ — производная вдоль кривой равновесия, т. е.

$$h = T \frac{dS}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} = c_p - T \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \frac{dp}{dT}.$$

Подставляя для $\frac{dp}{dT}$ выражение (42,4) и $V = \frac{NkT}{p}$, находим

$$h = c_p - \frac{q}{T}.$$

При низких температурах h отрицательно, т. е. если отнимать тепло так, чтобы пар все время был в равновесии с жидкостью, его температура может повышаться.

2. Определить изменение объема пара с температурой для процесса.

В этом пар все время находится в равновесии с жидкостью (т. е. вдоль кривой равновесия жидкости и ее пара).

Решение. Надо определить производную $\frac{dV}{dT}$ вдоль кривой равновесия:

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}.$$

Подставляя (42,4) и для объема $V = \frac{NkT}{p}$, находим

$$\frac{dV}{dT} = \frac{1}{p} \left(Nk - \frac{q}{T} \right).$$

§ 43. Критическая точка

В § 41 упоминалось, что равновесие двух фаз можно изображать в виде кривых, дающих зависимость между давлением и температурой. Входящих друг с другом в равновесии фаз. Вид этих кривых не под-

скажет, вообще говоря, никаким общим законом и различен для разных конкретных случаев. В частности, эти кривые могут быть как замкнутыми, так и незамкнутыми. В последнем случае кривая должна, вообще говоря, в некоторой точке кончиться, как, например, изображено на рис. 6. При температурах, больших, чем температура T_{kr} , соответствующая этому концу, больше не может существовать различия фаз, и при любом давлении тело будет всегда однородно (то же относится, конечно, ко всем давлениям, большим, чем p_{kr} — при них также не могут более существовать разные фазы). Такие точки окончания кривой равновесия фаз, в которых как бы исчезает различие между обеими фазами, носят название критических. Мы увидим, что они являются в то же время критическими точками в том смысле, как они были определены в § 30.

Заметим, что принципиально могли бы существовать и такие случаи, при которых кривая равновесия оканчивалась бы не по направлению увеличения температуры и давления (как на рис. 6), а по направлению уменьшения, т. е. такие случаи, при которых для температур и давлений ниже определенных их значений не может существовать разных фаз. Подобного рода критические точки, однако, неизвестны.

Рассмотрим точки кривой равновесия, лежащие вблизи критической, т. е. вблизи конца кривой. Поскольку в самом конце кривой различия между обеими фазами вообще исчезает, то в точках, находящихся вблизи конца, свойства фаз должны быть почти одинаковыми. В частности, должны быть почти одинаковыми объемы этих фаз (отнесенные, конечно, к одинаковому числу частиц), т. е. разность ΔV этих объемов должна быть мала. Давления обеих фаз должны быть, как мы уже знаем из § 41, всегда равны друг другу, т. е. их разность $\Delta p = 0$. То же самое относится к температуре, т. е. $\Delta T = 0$. Разложим Δp вблизи критической точки в ряд по степеням ΔV . Мы получим тогда

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \dots = 0.$$

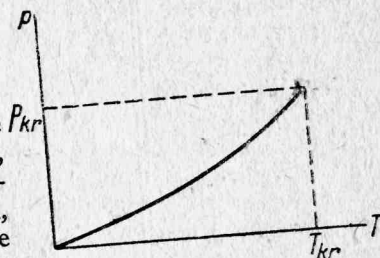


Рис. 6.

При этом, конечно, коэффициенты при различных степенях ΔV берутся с их значениями в критической точке.

Это равенство должно иметь место для сколь угодно малого ΔV . Отсюда непосредственно следует, что в критической точке должно во всяком случае быть $(\frac{\partial p}{\partial V})_T = 0$. Это условие, однако, совпадает с условием (30,2) для критической точки. В том же § 30 было показано, что, для того чтобы состояние, в котором $(\frac{\partial p}{\partial V})_T = 0$, было устойчивым, необходимо также, чтобы и $(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2})_T = 0$. Таким образом точка окончания кривой равновесия фаз действительно является критической точкой, как она была определена в § 30.

Мы займемся теперь исследованием свойств тел, находящихся в состояниях, близких к критической точке. T и V — температура и объем тела; введем обозначения

$$T - T_{kr} = t, \quad V - V_{kr} = v, \quad (43,1)$$

где T_{kr} и V_{kr} — температура и объем тела в критической точке (критические температура и объем). Мы будем рассматривать свойства тела при малых t и v .

Все термодинамические величины для тела будем рассматривать как функции от t и v . В частности, разложим $(\frac{\partial p}{\partial V})_T$ в ряд по степеням t и v , ограничиваясь при этом первыми членами в разложении:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = At + Bv^2. \quad (43,2)$$

Члена, пропорционального v , в этом разложении нет, так как коэффициент при v есть вторая производная от давления по объему, которая в критической точке равна нулю. Что касается члена с произведением tv , то он во всяком случае меньше члена At ; то же относится к члену, пропорциональному t^2 . Что же касается Bv^2 , то этот член мы должны оставить, так как хотя обе величины t и v и предполагаются малыми, но об их относительной величине ничего сказать нельзя, так что член Bv^2 не обязательно меньше, чем At .

Поскольку в критической точке $(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}) < 0$ [см. (30,9)], то коэффициент B должен быть положительным:

$$B > 0. \quad (43,3)$$

Кроме того, во всех точках вблизи критической, представляющих собой устойчивые состояния тела, должно быть согласно § 29

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0.$$

В частности, все точки с температурой больше T_{kr} (т. е. $t > 0$) должны соответствовать устойчивым состояниям (здесь никогда не происходит разделения на фазы). Отсюда видно, что и коэффициент A должен быть положительным:

$$A > 0. \quad (43,4)$$

Из (43,2) интегрированием находим для давления вблизи критической точки выражение

$$p = -Atv - \frac{Bv^3}{3} + \dots + f(t), \quad (43,5)$$

$f(t)$ есть функция только от t , которая нас сейчас интересовать не будет.

Рассмотрим теперь точки, находящиеся вблизи критической, в которой температура меньше критической температуры T_{kr} , т. е. t отрицательно. В некоторых из этих точек (а именно лежащих на кривой равновесия фаз) могут существовать одновременно различные фазы. При этом, как мы знаем, давления p_1 и p_2 обеих находящихся в равновесии друг с другом фаз равны. Это условие ($p_1 = p_2$) можно написать в другом виде, а именно

$$\int_1^2 dp = 0, \quad (43,6)$$

где \int означает интегрирование по пути перехода из состояния, соответствующего одной из находящихся в равновесии фаз, в состояние, соответствующее другой из этих фаз.

Кроме того, должны быть равны друг другу химические потенциалы обеих фаз, или, что то же (см. § 42), термодинамические потенциалы, приведенные к одинаковому числу частиц ($\Phi_1 = \Phi_2$). Это условие можно также написать в другом виде, а именно аналогично (43,6):

$$\int_1^2 d\Phi = 0.$$

Если путь перехода в \int взять таким образом, чтобы переход происходил при постоянной температуре, то это равенство можно написать в виде

$$\int_1^2 V dp = 0, \quad (43,7)$$

мы воспользуемся тем, что $d\Phi = -S dT + V dp$. Объем рассматривается здесь, очевидно, как функция от давления при заданной температуре. Подставим еще сюда $V = V_{kr} + v$. Поскольку

$$\int_1^2 V_{kr} dp = V_{kr} \int_1^2 dp = 0$$

согласно (43, 6), то

$$\int_1^2 v dp = 0. \quad (43,8)$$

Когда мы рассматриваем состояния, находящиеся вблизи критической

точки, можно воспользоваться для p выражением (43,5). С помощью этого выражения легко убедиться, что если интеграл (43,8) преобразовать к независимой переменной v (т. е. подставить $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv$), то подинтегральное выражение будет нечетной функцией от v .

Что касается самого p как функции от v , то эта функция (43,5) имеет вид, изображенный на рис. 7 (нижняя кривая).

При температуре, равной T_{kr} (т. е. $t = 0$), кривая зависимости p от v [как видно опять-таки из (43,5)] имела бы вид, изображенный на рис. 7 верхней кривой. В самой критической точке, т. е. при $V = V_{kr}$ ($v = 0$), эта кривая имеет точку перегиба, так как одновременно $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = 0$ и $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_t = 0$.

Для того чтобы интеграл по dv от нечетной функции был равен нулю, достаточно, чтобы объемы v_1 и v_2 на пределах интегрирования, т. е. разности объемов и их значения в критической точке обеих находящихся в равновесии фаз (отнесенные к определенному числу частиц) были равны друг другу по абсолютной величине, но противоположны по знаку, т. е.

$$v_1 = -v_2. \quad (43,9)$$

Поскольку в то же время давления в обеих фазах должны быть одинаковы, то видно, что на кривой рис. 7 точки, соответствующие состояниям обеих фаз, находящихся в равновесии друг с другом (при данной температуре), есть точки A и D . При температуре, равной критической T_{kr} , обе эти точки сливаются в одну (точку перегиба). Части кривой над A и под D соответствуют однородным состояниям тела. При уменьшении давления (при постоянной температуре) точка, изображающая состояние тела, передвигается по верхней части кривой; при давлении, соответствующем точкам A и D , происходит разделение на две фазы. При дальнейшем уменьшении давления тело снова однородно, причем точка, изображающая его состояние, движется по кривой за точкой D . При критической температуре (а также при более высоких температурах) такое расслоение нигде не происходит.

Что касается точек кривой рис. 7, лежащих на отрезке BC , то они вообще не соответствуют каким бы то ни было устойчивым состояниям тела, так как в них $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ положительно. Что касается отрезков AB и CD , то они представляют собой области метастабильных состояний, о которых упоминалось в § 41. А именно, при медленном изменении состояния, например, по верхней части кривой, тело может, оставаясь однородным, перейти в состояния, лежащие на AB . Эти состояния, однако, метастабильны; достаточно, например, соприкосновения с другой фазой, для того чтобы немедленно произошло расслоение. Если дело идет, например, о жидкости и газе, то отрезки CD и AB соответствуют переохлажденному пару и перегретой жидкости.

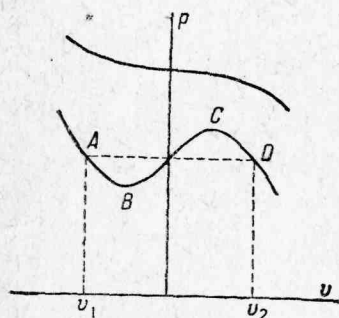


Рис. 7.

Заметим, что такое же положение вещей качественно имеет место и вдали от критической точки (см. следующий параграф). Кривая p, v имеет тогда вид, сходный с кривой рис. 7; однако, вообще говоря, она уже несимметрична, как вблизи критической точки [так как там уже не будет справедливо (43,5); в частности, не справедливо и (43,9)].

Вернемся опять к кривой равновесия фаз вблизи критической точки. Для обеих фаз на этой кривой давления и температуры равны (т. е. $p_1 = p_2$; $t_1 = t_2 = t$) и объемы должны удовлетворять (43,9). Пользуясь (43,5), мы находим отсюда

$$Atv_1 + \frac{Bv_1^3}{3} = -Atv_2 - \frac{Bv_2^3}{3},$$

$$\text{т. е.} \quad At + \frac{Bv_1^3}{3} = 0,$$

и то же самое, конечно, для v_2 . Отсюда мы находим

$$v_1 = -\sqrt{\frac{-3At}{B}}, \quad v_2 = +\sqrt{\frac{-3At}{B}}. \quad (43,10)$$

Таким образом вблизи критической точки объемы v_1 и v_2 находящихся в равновесии друг с другом фаз пропорциональны корню из $-t$. Если на осях координат откладывать v и T , то кривая, изображающая объемы обеих этих фаз в зависимости от температуры, будет вблизи T_{kr} иметь простой максимум (рис. 8).

Такая же кривая получится, очевидно, если на диаграмме p, v соединить точки, соответствующие расслоению фаз, на кривых для разных температур (рис. 9). Все точки на диаграммах рис. 8 или рис. 9, находящиеся вне этой кривой, представляют собой состояния тела, в которых оно однородно. Все точки внутри кривой представляют собой область разделения на фазы. В каждой из них тело разделяется на две фазы, соответствующие, например, на рис. 8 точкам пересечения прямой, проведенной через данную точку, параллельно оси абсцисс, с кривой. Количества каждой из двух фаз, на которые разделяется тело, при этом обратно пропорциональны отрезкам прямой от данной точки до точек пересечения с соответствующей ветвью кривой.

Определим объемы v'_1 и v'_2 , соответствующие границам метастабильных областей, т. е. в точках B и C рис. 7. За этими точками $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$ делается положительной, а в самих этих точках $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = 0$. Пользуясь выражением (43,2), находим $At + Bv'^2 = 0$, откуда

$$v'_1 = -\sqrt{\frac{-At}{B}}, \quad v'_2 = +\sqrt{\frac{-At}{B}}. \quad (43,11)$$

Эти объемы, таким образом, в $\sqrt{3}$ раз меньше объемов v_1 и v_2 уравнений (43,10).

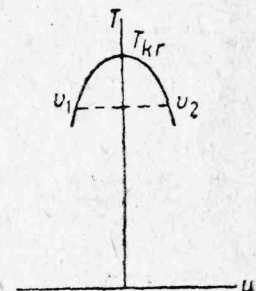


Рис. 8.

В заключение определим еще зависимость от температуры теплоты перехода одной фазы в другую вблизи критической точки. Поскольку температура в обеих находящихся в равновесии фазах одинакова, а разность объемов вблизи критической точки мала, то для теплоты перехода можно написать

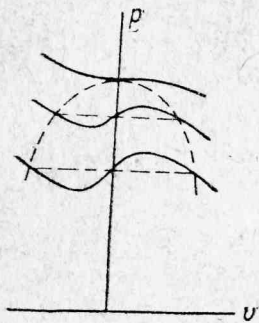


Рис. 9.

$$q = T(S_2 - S_1) = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T (V_2 - V_1) = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V (V_2 - V_1) \quad (43,12)$$

[так как $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$]. Поскольку вблизи критической точки $V_2 - V_1 = \frac{v_2 - v_1}{\sqrt{1-t}}$ согласно (43,10) пропорционально $\sqrt{T_{kr} - T}$, то и теплота перехода пропорциональна этому же корню. Кроме того, если сравнить (43,12) с формулой Клапейрона-Клаузиуса (42,3), то мы увидим, что вблизи критической точки

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{dp}{dT}, \quad (43,13)$$

где $\frac{dp}{dT}$ — производная вдоль кривой равновесия фаз.

Задачи

1. Определить вид c_p вблизи критической точки для состояний, лежащих на кривой равновесия фаз.

Решение. Согласно задаче 11 § 15

$$c_p = c_v - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}$$

Вблизи критической точки c_p бесконечно растет, как $\frac{1}{At + Bv^2}$ [согласно (43,2)], т. е. как $\frac{1}{t}$, потому что на кривой равновесия v пропорционально $\pm \sqrt{1-t}$ [см. (43,10)].

2. Определить E , S , W на кривой равновесия фаз вблизи критической точки.

Решение. Разложим E в ряд по степеням v и t :

$$E = E_{kr} + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] v + \dots,$$

так как $\left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_t = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$ согласно задаче 3 § 15. На кривой

равновесия v для одной из фаз равно $\sqrt{\frac{3tA}{B}}$ [согласно (43,10)], для другой

фазы, соответственно, $-\sqrt{\frac{3tA}{B}}$. Поэтому

$$E = E_{kr} \pm \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \sqrt{\frac{3tA}{B}}$$

Аналогично находим

$$S = S_{kr} \pm \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \sqrt{\frac{-3tA}{B}}$$

$$W = W_{kr} \pm \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + v \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] \sqrt{\frac{-3tA}{B}}$$

Знаки \pm относятся к двум находящимся в равновесии фазам.
3. Определить теплоемкость h вдоль кривой равновесия (см. задачу 1 § 42) вблизи критической точки.

Решение. Искомая теплоемкость есть $h = T \frac{dS}{dT}$, где S — энтропия на кривой равновесия. Пользуясь выражением для S , полученным в предыдущей задаче, находим, что h бесконечно растет вблизи критической точки, как $\frac{1}{\sqrt{1-t}}$.

§ 44. Газ и жидкость

В этом параграфе мы рассмотрим равновесие двух фаз, из которых одна является газом, а другая представляет собой конденсированное вещество. Эта вторая фаза может быть как жидкостью, так и аморфным твердым телом. Как те, так и другие обладают общим свойством изотропности, т. е. их свойства по всем направлениям одинаковы (в отличие от кристаллических твердых тел; об этих телах речь будет идти в главе XI). Между жидкостями и аморфными твердыми телами нет никакой принципиальной разницы — последние отличаются от первых лишь меньшей амплитудой колебаний молекул внутри них (как раз так и были определены твердые тела в § 28). И лишь кристаллические тела, кроме этого свойства, имеют еще и другие, о которых будет сказано в главе XI и которые существенно отличают их от жидкостей и аморфных тел.

Но и между жидкостью и газом также нет никакой принципиальной разницы; они опять-таки отличаются лишь меньшей или большей ролью взаимодействия между молекулами. Поэтому между жидкостью и газом возможен непрерывный переход. Это значит, что кривая равновесия для газа и жидкости имеет вид, вроде изображенного на рис. 6 § 43, т. е. имеет конец (критическую точку). Непрерывный переход от жидкости к газу (или наоборот) можно осуществить, изменяя состояние газа по кривой равновесия, т. е. проходящему над критической точкой. Тело будет при этом все время оставаться однородным. По этой причине сами понятия жидкости и газа являются условными, и невозможно во всех случаях точно разграничить те и другие, т. е. указать, какие состояния являются жидкими, а какие газообразными. Имеет смысл говорить о жидкости и газе только тогда, когда они существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом, т. е. в точках, лежащих на кривой равновесия. В этих случаях более конденсированную фазу называют жидкостью, а менее конденсированную — газом.

Качественно такое поведение жидкостей и газов описывается уравнением ван-дер-Ваальса, полученным в § 26 [формула (26,7)]. Для того чтобы разобратить свойства этого уравнения, нанесем на диаграмме p , V кривые зависимости p от V , даваемые этим уравнением для различных

температур (изотермические кривые). Эти кривые имеют вид, изображенный на рис. 10, где кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют увеличивающейся температуре. Они имеют тот же характер, что и кривые рис. 7, дающие зависимость p от v вблизи критической точки. Рассмотрим, например, кривую 1. При давлении, соответствующем точкам A и D , наступает разделение на две фазы (аналогично тому, что мы имели в § 43). Из них более конденсированная, изображаемая точкой A , есть жидкость, а менее конденсированная (состояние которой изображается точкой D) — газ. Температура, для которой начерчена кривая 1, и является температурой кипения для этого давления (и, наоборот, это давление есть давление насыщенного пара для этой температуры). Точки кривой над A соответствуют жидким состояниям тела, а точки правее D — газообразным. Отрезки AB и CD соответствуют метастабильным переохлажденной жидкости и перегретому пару. Отрезок же AD вообще не представляет собой устойчивых состояний тела, так как на нем $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$

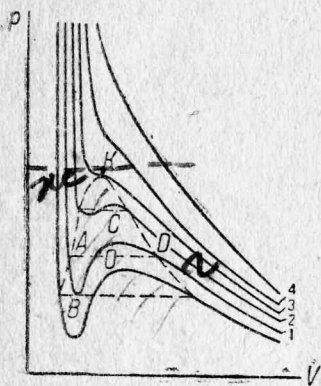


Рис. 10.

положительно. Что касается расположения прямой AD , определяющей точку перехода из газа в жидкость, то оно определяется условиями равновесия фаз, которые для этого удобно взять в том виде, какой был придан им в § 43 [уравнения (43,6) и (43,7)]. А именно, второе из этих условий в данном случае принимает вид

$$\int_{ABOCD} V dp = 0 \quad (44,1)$$

(интеграл берется по кривой $ABOCD$). Это значит, что площади ABO и OCD должны быть равны, чем и определяется положение прямой AD .

При некоторой температуре T_{kr} кривая зависимости p от V имеет точку перегиба (точка K на кривой 3 рис. 10). Эта точка будет, очевидно, критической точкой. Для температур выше T_{kr} кривые p, V определяют V через p везде как однозначную функцию, причем $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ везде отрицательно (например, кривая 4). При этих температурах, следовательно, нигде не происходит разделения на фазы, так что понятия жидкости или газа вообще теряют смысл.

Если соединить друг с другом кривой те точки всех изотерм, которые соответствуют началу и концу перехода из газа в жидкость (вроде точек A и D на рис. 10), то получится кривая изображенного на рис. 11 вида. Точки слева и справа от нее представляют собой жидкие и газообразные состояния; заштрихованная область есть область разделения на две фазы: жидкость и газ. Над критической точкой K это расслоение нигде не происходит.

Критическую температуру T_{kr} и соответствующие давления и объем

V_{kr} в критической точке можно найти из того же уравнения ван-Ваальса (26,7). Для этого напишем его сначала в виде

$$p = \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2}. \quad (44,2)$$

В критической точке должны быть равны нулю производные $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T$. Согласно (44,2) это дает

$$-\frac{kT_{kr}}{(V-Nb)^2} + \frac{2Na}{V^3} = 0 \quad (44,3)$$

$$\frac{kT_{kr}}{(V-Nb)^3} - \frac{3Na}{V^4} = 0. \quad (44,4)$$

Из трех уравнений (44,2) — (44,4) находим

$$T_{kr} = \frac{8a}{27bk}, \quad p_{kr} = \frac{1a}{27b^2}, \quad V_{kr} = 3Nb. \quad (44,5)$$

Введем теперь вместо величин T, p, V величины

$$\tau = \frac{T}{T_{kr}}, \quad \pi = \frac{p}{p_{kr}}, \quad v = \frac{V}{V_{kr}}. \quad (44,6)$$

Они называются *приведенными* температурой, давлением и объемом. В критической точке все три равны единице.

Если подставить теперь в уравнение ван-дер-Ваальса τ, π, v вместо T, p, V , то мы получим

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8\tau. \quad (44,7)$$

Это — так называемое *приведенное уравнение ван-дер-Ваальса*. В это уравнение входят только τ, π и v , и не входят никакие величины, характеризующие данное тело. Поэтому уравнение (44,7) есть уравнение состояния для всех тел, к которым вообще применимо уравнение ван-дер-Ваальса. Состояние двух или нескольких тел, в которых они имеют одинаковые τ, π и v , называются *соответственными состояниями* тел (критические состояния всех тел, очевидно, являются соответственными). Из (44,7) следует, что если два или несколько тел имеют одинаковые две из трех величин τ, π, v , то они имеют одинаковую и третью из этих величин, т. е. находятся в соответственных состояниях (закон соответственных состояний).

Если аналогично тому, что мы делали для обычного уравнения ван-дер-Ваальса, в координатных осях π, v изобразить кривые, определяемые уравнением (44,7) для разных τ , то эти кривые будут одинаковы для всех веществ. Одинаковы будут, очевидно, и прямые, аналогичные прямой AD на рис. 10, определяющие точки перехода жидкости в газ [положение этой прямой определяется теперь условием $\int v d\pi = 0$ вместо

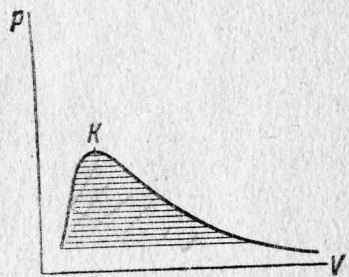


Рис. 11.

условия (44, 1)]. Отсюда мы заключаем, что при одинаковых приведенных температурах все вещества обладают одинаковыми: 1) приведенным давлением насыщенного пара, 2) приведенным объемом насыщенного пара, 3) приведенным объемом жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром.

Можно также легко показать, что для скрытой теплоты перехода жидкости в газ роль приведенной величины играет безразмерная величина $\left(\frac{q}{NkT_{kr}}\right)$, т. е. $\frac{q}{NkT_{kr}} = f\left(\frac{T}{T_{kr}}\right)$.

В заключение заметим, что закон соответственных состояний сам по себе несколько более точен, чем уравнение ван-дер-Ваальса, так как оно не связано с конкретным видом уравнения состояния. Однако и его применимость, вообще говоря, ограничена.

ГЛАВА IX

РАСТВОРЫ

§ 45. Системы с различными частицами

До сих пор мы обычно ограничивались рассмотрением тел, состоящих из одинаковых частиц. Теперь мы перейдем к исследованию систем, состоящих из частиц разного рода. Сюда относятся всякого рода смеси нескольких веществ; при этом число частиц каждого рода в смеси, вообще говоря, может быть произвольно. Если одного из веществ в смеси значительно больше, чем других, то такую смесь обычно называют раствором остальных веществ в этом преобладающем (растворителе).

Что касается сложных веществ, состоящих из молекул (каждая из которых содержит различные атомы), то такие тела можно рассматривать и как системы из одинаковых частиц (молекул).

Предположим, что система с различными частицами состоит из нескольких фаз, каждая из которых может, вообще говоря, содержать частицы всех родов. Может при этом оказаться, что в такой системе отношение чисел частиц некоторых родов во всех фазах должно быть одинаковым. Принято называть независимыми компонентами (или просто компонентами) системы те из родов частиц, отношение чисел которых не должно быть одинаковым во всех фазах. Наиболее резким примером тел с различными частицами (атомами), которые не являются независимыми компонентами, являются тела, состоящие из молекул. Заметим, что термодинамические величины F , Φ , E и т. д. для системы с различными частицами вполне определяются, например, значениями p , T и чисел частиц независимых компонент. В дальнейшем под числами частиц мы будем подразумевать числа частиц независимых компонент. Это значит, например, что если имеется какое-нибудь сложное вещество, состоящее из молекул, то мы будем под числом частиц подразумевать только число молекул, а не общее число различных атомов, входящих в состав молекул.

Результаты § 36, 37 и 39 легко обобщить на системы с различными частицами. Прежде всего все термодинамические величины (энергия, сво-

бная энергия, термодинамический потенциал и т. д.), которые являются величинами аддитивными, должны быть однородными функциями первого порядка по отношению к аддитивным переменным, т. е. числам различных частиц и объему.

Далее, в термодинамических тождествах (36, 5), (36, 7—9) следует читать теперь вместо члена $\sum \mu_i dN_i$ сумму $\sum \mu_i dN_i$, где N_i есть число

частиц i -го рода, а величины μ_i носят название химических потенциалов соответствующих веществ. Соответственно этому в формулах (36, 6) и (36, 10) надо писать индексы i у химического потенциала и числа частиц, т. е. для того чтобы найти химический потенциал какого-либо из веществ, входящих в состав смеси, надо продифференцировать одну из величин E , F , Φ , W по соответствующему числу частиц. В частности,

$$\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial N_i}. \quad (45,1)$$

Химические потенциалы выражены при этом как функции от давления, температуры и от концентраций, т. е. отношений чисел частиц различного рода (последние могут входить в μ_i только в виде отношений, т. е. концентраций, так как, поскольку Φ есть однородная функция первого порядка по отношению к N_i , то химические потенциалы должны быть однородными функциями нулевого порядка по отношению к числам частиц).

Из того факта, что Φ есть однородная функция первого порядка относительно N_i , следует, согласно теореме Эйлера, что

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i, \quad (45,2)$$

что является обобщением формулы (36, 11).

Формула (39, 3) распределения Гиббса приобретает для систем, состоящих из различных частиц, вид

$$\rho_{N_1, N_2, \dots} = e^{\frac{\Omega + \sum \mu_i N_i - E(p, q)}{\theta}}. \quad (45,3)$$

Произведение $\rho_{N_1, N_2, \dots} d\Gamma_{N_1, N_2, \dots}$ есть вероятность нахождения системы в данном элементе ее фазового пространства, причем в ней находится N_1, N_2, \dots частиц 1-го, 2-го, ... рода. Соответственно условие нормировки (39, 4) запишется в виде

$$\sum_{N_1} \sum_{N_2} \dots \int \rho_{N_1, N_2, \dots} d\Gamma_{N_1, N_2, \dots} = 1. \quad (45,4)$$

Как и в § 21, интегрирование здесь производится по всем физическим состояниям. Поэтому под $d\Gamma_{N_1, N_2, \dots}$ надо здесь понимать произведение дифференциалов импульсов и координат всех частиц, деленное на $N_1! N_2! \dots$.

Далее, совершенно аналогично формуле (39, 7) мы будем иметь теперь

$$F = \Omega + \sum_i \mu_i \bar{N}_i, \quad (45,5)$$

и опять формулу (39,11): $\Omega = -pV$. Эта последняя теряет свою применимость только для тел неоднородных, т. е. находящихся во внешнем поле, когда и давления в разных частях тела различны (см. § 37). Если же обобщаются формулы (39,8—10).

Непосредственно обобщаются также и результаты § 37. А именно химические потенциалы для каждого рода частиц в разных частях однородной системы имеют одно и то же значение, т. е. каждый из

$$\mu_i = \text{const.}$$

Таким образом, если система состоит из n родов частиц, то при равновесии вдоль всей системы должны быть постоянны температура и химические потенциалы. Если неоднородность обуславливается внешним полем, то, аналогично (37,2), условие равновесия

$$\mu_{0i} + u_i = \text{const.},$$

где u_i — потенциальная энергия молекулы i -го рода в поле, а μ_{0i} — химический потенциал в отсутствии поля.

Рассмотрим теперь систему, состоящую из нескольких (r) соприкасающихся друг с другом фаз. Пусть, кроме того, эта система состоит из различного рода частиц (каждая фаза содержит при этом, вообще говоря, частицы всех родов).

Число независимых компонент в системе пусть будет n . Тогда каждая фаза характеризуется давлением, температурой и n химическими потенциалами (химических потенциалов, очевидно, столько же, сколько независимых чисел частиц в данной фазе, т. е. сколько имеется независимых компонент). Мы уже знаем из § 41, что условием равновесия фаз, состоящих из одного рода частиц, является равенство температур, давлений и химических потенциалов. Очевидно, что в общем случае нескольких компонент условием равновесия фаз будет равенство их температур, давлений и каждого из химических потенциалов. Пусть общие температура и давление во всех фазах будут T и p ; для того чтобы различные химические потенциалы, относящиеся к различным фазам и компонентам, мы будем писать у них два индекса, из которых верхний (римскими цифрами) будет обозначать фазу, а нижний (арабскими цифрами) — компоненту. Тогда условие равновесия фаз можно написать в виде

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^r, \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^r, \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = \dots = \mu_n^r. \end{aligned} \right\} (45,8)$$

Каждый из этих потенциалов является функцией от $n+1$ независимых переменных, а именно от p, T и $n-1$ концентраций различных компонент в данной фазе (в каждой фазе имеется n независимых чисел частиц разного рода, между которыми может быть $n-1$ независимых отношений).

Условия (45,8) представляют собой систему $n(r-1)$ уравнений. Число неизвестных в этих уравнениях равно $2+r(n-1)$ [p, T и $(n-1)$

концентраций в каждой фазе]. Для того чтобы эти уравнения имели решения, надо чтобы их число было во всяком случае не больше, чем число неизвестных, т. е. $n(r-1) \leq 2+r(n-1)$, откуда

$$r \leq n+2. \quad (45,9)$$

Другими словами, в системе, состоящей из n независимых компонент, может находиться одновременно в равновесии не больше чем $n+2$ фаз. Это — так называемое правило фаз Гиббса. Частный случай этого правила мы имели в § 41, где мы видели, что в случае одной компоненты число фаз, могущих существовать одновременно, соприкасаясь друг с другом, не может быть больше трех.

Если число r сосуществующих фаз меньше чем $n+2$, то в уравнениях (45,8) $n+2-r$ переменных могут, очевидно, иметь произвольные значения. Другими словами, можно произвольно менять любые $n+2-r$ переменных, не нарушая равновесия; при этом, конечно, остальные переменные меняются совершенно определенным образом. Число переменных, которые могут быть произвольно изменены без нарушения равновесия, называется числом термодинамических степеней свободы системы. Если обозначить его буквой f , то правило фаз можно, очевидно, написать в виде

$$f = n+2-r, \quad (45,10)$$

где f не может быть, конечно, меньше нуля. Если число фаз равно своему максимальному возможному значению $n+2$, то $f=0$, т. е. в уравнениях (45,8) все переменные определены, и ни одной из них нельзя изменить без того, чтобы не нарушилось равновесие и не исчезла какая-нибудь из фаз.

§ 46. Слабые растворы

Мы займемся теперь определением термодинамических величин для растворов. При этом мы рассмотрим случай слабых растворов, т. е. таких, где число молекул растворенных веществ значительно меньше числа молекул растворителя. Мы ограничимся для раствора нескольких с одним растворенным веществом: обобщение на раствор нескольких веществ будет сделать легко.

Пусть N — число молекул растворителя в растворе, а n — число молекул растворенного вещества. Отношение $\frac{n}{N} = c$ назовем концентрацией раствора; согласно сделанному предположению $c \ll 1$.

Найдем теперь выражение для термодинамического потенциала раствора. Пусть $\Phi_0(T, p, N)$ есть термодинамический потенциал чистого растворителя (в котором ничего не растворено). Согласно (36,11) его можно написать в виде $N\mu_0(p, T)$, где $\mu_0(p, T)$ — химический потенциал чистого растворителя. Предположим теперь, что в этот растворитель введена одна молекула растворяемого вещества. При этом его термодинамический потенциал изменится; поскольку, однако, это изменение будет очень незначительным, то можно считать, что он примет вид $\Phi_0 + \alpha(v, T, N)$, где α — некоторая функция. Если ввести в растворитель

еще одну молекулу растворяемого вещества, то, поскольку взаимодействие обеих этих молекул совершенно ничтожно, термодинамический потенциал будет теперь $\Phi_0 + 2\alpha$. Продолжая этот процесс дальше, пока не будут растворены все n молекул, мы найдем, что термодинамический потенциал раствора будет $\Phi_0 + n\alpha$ (взаимодействием молекул растворенного вещества друг с другом можно все время пренебрегать в силу сделанного предположения о слабости раствора).

В полученном таким образом выражении $\Phi_0 + n\alpha$ или $N\mu_0 + n\alpha$ еще не учтен, однако, должным образом тот факт, что все n молекул растворенного вещества одинаковы. Благодаря этой неотличимости молекул при их перестановке друг с другом состояние системы (раствора) не меняется. По этой причине (аналогично тому, что мы имели в § 21) для того чтобы найти статистический вес состояния раствора, надо разделить статистический вес того же состояния, в котором молекулы растворенного вещества отличимы друг от друга, на число перестановок n молекул друг с другом, т. е. на $n!$. При этом, очевидно, энтропия раствора уменьшится на $k \ln n!$, а энергия и объем останутся, конечно, неизменными. Но в Φ энтропия входит в виде слагаемого $-TS$, поэтому к полученному выражению для Φ надо еще прибавить $kT \ln n!$. Таким образом

$$\Phi = N\mu_0(p, T) + n\alpha(p, T, N) + kT \ln n!.$$

Далее, поскольку n само по себе очень большое число, хотя и малое по сравнению с N , то к последнему члену можно применить формулу Стирлинга (см. сноску на стр. 73), т. е. написать его в виде $n kT \ln \frac{n}{e}$. Тогда

$$\Phi = N\mu_0 + n \left(\alpha + kT \ln \frac{n}{e} \right) = N\mu_0 + n kT \ln \left(\frac{n}{e} e^{\frac{\alpha}{kT}} \right). \quad (46,1)$$

Примем теперь во внимание то обстоятельство, что Φ должно быть однородной функцией первого порядка по отношению к n и N (см. § 45). Легко видеть, что для этого необходимо, чтобы стоящая под логарифмом в (46,1) функция была нулевого порядка относительно n и N , а для этого $e^{\frac{\alpha}{kT}}$ должно быть обратно пропорционально N , т. е. иметь вид $\frac{f(p, T)}{N}$. Таким образом

$$\Phi = N\mu_0 + n kT \ln \left[\frac{n}{eN} f(p, T) \right].$$

Вводя новую функцию от p и T $\psi(p, T) = kT \ln f(p, T)$, мы находим окончательно для термодинамического потенциала раствора выражение

$$\Phi = N\mu_0(p, T) + n kT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(p, T). \quad (46,2)$$

Сделанное в начале этого параграфа предположение относительно прибавления члена вида $n\alpha$ к потенциалу чистого растворителя есть, в сущности, не что иное, как разложение в ряд по степеням n с оставлением только первых членов. Член следующего порядка по n в Φ

имеет вид $n^2 f(p, T, N)$, но поскольку Φ должен быть однородной функцией от N и n , то $f(p, T, N)$ должна быть обратно пропорциональна N , т. е. $f(p, T, N) = \frac{\beta(p, T)}{N}$. Таким образом общее выражение для термодинамического потенциала раствора есть

$$\Phi = N\mu_0(p, T) + n kT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(p, T) + \frac{n^2}{N} \beta(p, T) + \dots \quad (46,3)$$

В случае раствора нескольких веществ термодинамический потенциал любого раствора имеет, очевидно, вместо (46,2) вид

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i kT \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i, \quad (46,4)$$

где n_i — числа молекул различных растворенных веществ. Аналогично обобщается и выражение (46,3) в виде

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i kT \ln \frac{n_i}{N e} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_{i, k} \frac{n_i n_k}{N^2} \beta_{ik}.$$

Из выражения (46,2) легко найти химические потенциалы для растворителя (μ) и растворенного вещества (μ') в растворе. А именно, первый из них

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - kT \frac{n}{N} = \mu_0 - kT c, \quad (46,5)$$

второй

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = kT \ln \frac{n}{N} + \psi = kT \ln c + \psi(p, T). \quad (46,6)$$

§ 47. Осмотическое давление

В этом и в следующих параграфах мы рассмотрим некоторые свойства растворов, причем попрежнему будем считать раствор слабым и потому будем пользоваться формулами предыдущего параграфа.

Предположим, что два раствора одного и того же вещества в одном и том же растворителе, но обладающие различными концентрациями c_1 и c_2 , разделены друг от друга перегородкой, сквозь которую могут проникать молекулы растворителя, но не растворенного вещества (полупроницаемая перегородка). Давления с обеих сторон перегородки будут при этом различными (рассуждения в § 10 или в § 41 о равенстве давлений здесь неприменимы благодаря наличию полупроницаемой перегородки). Разность этих давлений носит название *осмотического давления*.

Условием равновесия между обоими растворами будет (кроме равенства их температур) равенство химических потенциалов растворителя в них. Химические потенциалы растворенного вещества при этом не должны быть одинаковы, так как вследствие полупроницаемости перегородки имеет место равновесие только по отношению к растворителю.

Обозначая давления в обоих растворах буквами p_1 и p_2 , мы можем написать условие равновесия [пользуясь (46,5)] в виде

$$\mu_0(p_1, T) - c_1 kT = \mu_0(p_2, T) - c_2 kT. \quad (47,1)$$

Удобнее, однако, пользоваться этим условием в несколько ином виде. Для этого возьмем от обоих растворов количества, содержащие одинаковое число N молекул растворителя. Тогда $c_1 N = n_1$ и $c_2 N = n_2$ будут числами молекул растворенного вещества в этих количествах раствора. Если умножить теперь обе части (47, 1) на N и заметить, что $N\mu_0^I$ есть термодинамический потенциал Φ_0 чистого растворителя (содержащего N молекул), то мы получим

$$\Phi_0(p_1, T) - n_1 kT = \Phi_0(p_2, T) - n_2 kT. \quad (47,2)$$

Разность давлений $p_2 - p_1 = \Delta p$, т. е. осмотическое давление, вообще говоря, мала. Поэтому мы можем разложить $\Phi_0(p_2, T)$ в ряд по степеням Δp и оставить только два первых члена:

$$\Phi_0(p_2, T) = \Phi_0(p_1, T) + \Delta p \frac{\partial \Phi_0}{\partial p}.$$

Подставляя это в (47, 2), мы находим

$$\Delta p \frac{\partial \Phi_0}{\partial p} = (n_2 - n_1) kT.$$

Но $\frac{\partial \Phi_0}{\partial p}$ есть не что иное, как объем V взятого нами количества чистого растворителя; он с большой точностью равен объему того же количества раствора. Мы получаем, таким образом,

$$\Delta p = (n_2 - n_1) \frac{kT}{V}. \quad (47,3)$$

В частности, если с одной стороны перегородки находится чистый растворитель ($n_1 = 0$, $n_2 = n$), то осмотическое давление

$$\Delta p = \frac{nkT}{V}, \quad (47,4)$$

где V — объем раствора, а n — количество молекул растворенного в нем вещества [формула Вант-Гоффа (Vant-Hoff)]. Следует обратить внимание на то, что она применима к слабым растворам независимо от конкретного рода веществ (как растворителя, так и растворенного вещества), а также на сходство этой формулы с уравнением Клапейрона (22, 5). Вместо давления газа здесь стоит осмотическое давление, вместо объема газа — объем раствора и вместо количества частиц в газе — количество молекул растворенного вещества.

В заключение заметим, что обобщение формул (47,3) и (47,4) на случай растворов нескольких веществ не представляет никакого труда. Очевидно, осмотическое давление в этом случае равно сумме осмотических давлений для каждого из растворенных веществ (т. е. давлений, которые имели бы место, если бы было растворено только одно из этих веществ).

§ 48. Соприкосновение фаз растворителя

В этом параграфе мы рассмотрим равновесие систем, состоящих из двух соприкасающихся фаз растворителя, в каждой из которых растворено некоторое количество одного и того же вещества (растворы слабые).

Условием равновесия, как мы уже знаем (§ 45), является (кроме равенства давлений и температур) равенство химических потенциалов растворителя и растворенного вещества в обеих фазах. Мы воспользуемся здесь первым из них и напомним его [см. (46, 5)] в виде

$$\mu_0^I(p, T) - c_I kT = \mu_0^{II}(p, T) - c_{II} kT, \quad (48,1)$$

где c_I и c_{II} — концентрации, а μ_0^I и μ_0^{II} — химические потенциалы обеих фаз чистого растворителя. Как и в § 47, мы помножим обе части (48,1) на некоторое число N молекул растворителя: $n_I = c_I N$ и $n_{II} = c_{II} N$ будут тогда числами молекул растворенного вещества в этом количестве растворителя в обеих фазах. Мы получим, таким образом

$$\Phi_0^I(p, T) - n_I kT = \Phi_0^{II}(p, T) - n_{II} kT; \quad (48,2)$$

Φ_0^I и Φ_0^{II} — термодинамические потенциалы обеих фаз чистого растворителя. Надо заметить, что рассматриваемая нами теперь система, как состоящая из двух компонент и имеющая две фазы, имеет две термодинамические степени свободы (см. § 45). Поэтому из четырех величин p, T, c_I, c_{II} только две можно выбрать произвольно, например p или T , и одну из концентраций; другая концентрация будет при этом определена.

Если бы обе фазы растворителя не содержали растворенного вещества, то условием их равновесия было бы $\mu_0^I(p_0, T_0) = \mu_0^{II}(p_0, T_0)$ (температуру и давление обеих фаз мы при этом обозначили через T_0 и p_0). Умножая обе части равенства на N , мы получим

$$\Phi_0^I(p_0, T_0) = \Phi_0^{II}(p_0, T_0). \quad (48,3)$$

Таким образом в то время как при равновесии фаз чистого растворителя зависимость между давлением и температурой определяется уравнением (48,3) (изображаясь, например, одной из кривых рис. 12), после растворения в этих фазах какого-либо вещества та же зависимость определяется уравнением (48,2) (изображаясь другой кривой на рис. 12). Для слабых растворов обе эти кривые, вообще говоря, близки друг к другу.

Разложим теперь в равенстве (48,2) $\Phi_0^I(p, T)$ и $\Phi_0^{II}(p, T)$ в ряд по степеням $p - p_0 = \Delta p$ и $T - T_0 = \Delta T$, где p_0 и T_0 — давление и температура в некоторой точке на кривой равновесия фаз чистого растворителя, близкой к данной точке p, T (на кривой равновесия фаз раствора). Оставляя в разложении только члены первого порядка относительно Δp и ΔT и принимая во внимание (48,3), мы получим из (48,2)

$$\frac{\partial \Phi_0^I}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \Phi_0^I}{\partial p} \Delta p - n_I kT = \frac{\partial \Phi_0^{II}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \Phi_0^{II}}{\partial p} \Delta p - n_{II} kT.$$

Но $-\frac{\partial \Phi_0^I}{\partial T}$ и $\frac{\partial \Phi_0^I}{\partial p}$ суть не что иное, как энтропия S_I и объем V_I первой

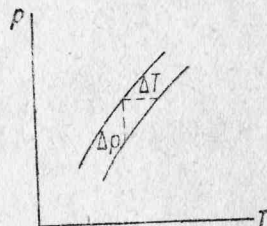


Рис. 12.

фазы чистого растворителя (отнесенные к количеству растворителя, содержащему N молекул). Аналогично $-\frac{\partial \Phi_0^{\text{II}}}{\partial T}$ и $\frac{\partial \Phi_0^{\text{II}}}{\partial p}$ суть энтропия S_{II} и объем V_{II} второй фазы чистого растворителя. Подставляя все это, мы находим

$$-(S_{\text{I}} - S_{\text{II}}) \Delta T + (V_{\text{I}} - V_{\text{II}}) \Delta p = (n_{\text{I}} - n_{\text{II}}) kT. \quad (48,4)$$

Согласно формуле (41,6) $(S_{\text{II}} - S_{\text{I}}) T = q$, где q — теплота перехода растворителя из первой фазы во вторую (отнесенная к N молекулам). Поэтому (48,4) можно переписать в виде

$$\frac{q}{T} \Delta T + (V_{\text{I}} - V_{\text{II}}) \Delta p = (n_{\text{I}} - n_{\text{II}}) kT. \quad (48,5)$$

Разберем теперь два частных случая этой формулы. Выберем сначала точку p_0, T_0 так, чтобы $p_0 = p$. Тогда ΔT будет расстояние по оси абсцисс (на рис. 12) между обеими кривыми при одной и той же ординате, т. е. давлении. Другими словами, ΔT есть теперь изменение температуры перехода между двумя фазами при растворении, т. е. разность между температурой T этого перехода (при давлении p), когда обе фазы являются растворами, и температурой T_0 перехода (при том же давлении) для чистого растворителя. Так как в этом случае $\Delta p = 0$, то из (48,5) мы находим

$$\Delta T = \frac{kT^2(n_{\text{I}} - n_{\text{II}})}{q}. \quad (48,6)$$

В частности, если одна из фаз является чистым растворителем, т. е. например $n_{\text{II}} = 0$, $n_{\text{I}} = n$, то

$$\Delta T = \frac{kT^2 n}{q}. \quad (48,7)$$

Эта формула определяет, например, изменение температуры замерзания при растворении; двумя фазами являются при этом жидкий раствор и твердый растворитель; ΔT есть тогда разность между температурой замерзания растворителя из раствора и температурой замерзания чистого растворителя. При замерзании тепло выделяется, т. е. q отрицательно. Поэтому и $\Delta T < 0$, т. е. *растворение понижает температуру замерзания*.

Соотношение (48,7) определяет также изменение температуры кипения при растворении; двумя фазами являются при этом жидкий раствор и пар растворителя. ΔT есть теперь разность температуры выкипания растворителя из раствора и температуры кипения чистого растворителя. Поскольку при кипении теплота поглощается, то $q > 0$, а потому и $\Delta T > 0$, т. е. *температура кипения при растворении повышается*.

Все эти следствия из формулы (48,7) находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье-Брауна (§ 31). Пусть, например, жидкий раствор находится в равновесии с твердым растворителем. Если увеличить концентрацию раствора, то, согласно принципу Ле-Шателье-Брауна, должна понизиться температура замерзания так, чтобы часть твердого растворителя перешла в раствор и концентрация понизилась. Система как бы противодействует выведению ее из состояния равновесия. Аналогично,

если увеличить концентрацию жидкого раствора, находящегося в равновесии с паром растворителя, то температура кипения должна согласно тому же принципу повыситься. При этом часть пара переходит в раствор, т. е. концентрация понижается.

Рассмотрим теперь другой частный случай формулы (48,5). Для этого выберем теперь точку p_0, T_0 так, чтобы $T = T_0$. Тогда Δp будет расстоянием между обеими кривыми при одной и той же абсциссе, т. е. разностью между давлением при равновесии двух фаз растворов и двух фаз чистого растворителя (при одной и той же температуре). Теперь $\Delta T = 0$ и из (48,5) мы получаем

$$\Delta p = \frac{kT(n_{\text{I}} - n_{\text{II}})}{V_{\text{I}} - V_{\text{II}}}. \quad (48,8)$$

В частности, эта формула применима к равновесию между жидкой и газообразной фазами. В этом случае объемом одной фазы (жидкой) можно пренебречь по сравнению с объемом другой, и (48,8) переходит в

$$\Delta p = \frac{kT(n_{\text{I}} - n_{\text{II}})}{V}, \quad (48,9)$$

где V есть объем газообразной (1-й) фазы. Замечая, что $pV = NkT$, и подставляя также $p \approx p_0$ (p_0 есть давление насыщенного пара над чистым растворителем), можно написать эту формулу в виде

$$\Delta p = p_0 \frac{n_{\text{I}} - n_{\text{II}}}{N}, \quad (48,10)$$

так как членами высшего порядка можно пренебречь.

Если газообразная фаза представляет собой пар чистого растворителя ($n_{\text{I}} = 0$, $n_{\text{II}} = n$), то (48,10) приобретает вид

$$\Delta p = p_0 \frac{n}{N} = -p_0 c, \quad (48,11)$$

где c — концентрация раствора. Эта формула определяет, следовательно, разность между давлением p насыщенного пара растворителя над раствором и над чистым растворителем (p_0), т. е. изменение давления насыщенного пара при растворении. Соотношение (48,11) называется законом Рауля (Raoult): *понижение давления насыщенного пара пропорционально концентрации раствора*.

§ 49. Равновесие по отношению к растворенному веществу

Следующей системой, которую мы рассмотрим, будет система, состоящая из двух соприкасающихся растворов одного и того же вещества в различных растворителях (например, в двух несмешивающихся жидкостях). Их концентрации обозначим буквами c_1 и c_2 .

Условием равновесия этой системы является равенство химических потенциалов растворенного вещества в обоих растворах. С помощью (46,6) это условие можно написать в виде

$$kT \ln c_1 + \psi_1(p, T) = kT \ln c_2 + \psi_2(p, T). \quad (49,1)$$

Функции ψ_1 и ψ_2 для различных растворителей, конечно, различны. Отсюда находим

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{\psi_2 - \psi_1}{kT}}. \quad (49,2)$$

Таким образом растворенное вещество распределяется между двумя растворителями так, чтобы отношение концентраций было (при одинаковых давлении и температуре) всегда одинаково, независимо от полного количества растворенного вещества и растворителей. То же относится, очевидно, и к растворению одного вещества в двух соприкасающихся фазах одного и того же растворителя.

Далее, рассмотрим равновесие между газом (который мы будем считать идеальным) и его раствором в некотором конденсированном растворителе. Условие равновесия, т. е. равенство химических потенциалов газа чистого и растворенного, напишется [с помощью (46,5) и (22,8)] в виде

$$kT \ln c + \psi(p, T) = kT \ln p + \chi(T). \quad (49,3)$$

Отсюда находим

$$c = pe^{\frac{\chi - \psi}{kT}}. \quad (49,4)$$

Функция $\psi(p, T)$ характеризует свойства жидкого (или твердого) раствора; однако при небольших давлениях свойства жидкости очень слабо зависят от давления. Поэтому и зависимость $\psi(p, T)$ от давления не играет роли, и мы можем считать, что коэффициент при p в (49,4) есть постоянная, не зависящая от давления

$$c = p \cdot \text{const}. \quad (49,5)$$

Таким образом при растворении газа концентрация раствора (для слабых растворов, конечно) пропорциональна давлению газа [закон Генри (Henry)].

Задачи

1. Найти изменение концентрации с высотой для раствора, находящегося в поле тяжести.

Решение. Применим условие равновесия (45,7) для системы, находящейся во внешнем поле, причем напишем его для растворенного вещества. С помощью (46,6) находим: $kT \ln c + \psi(p, T) + mgz = \text{const}$, так как потенциальная энергия молекулы растворенного вещества в поле тяжести есть mgz (z — высота). Продифференцируем это равенство по высоте, причем следует помнить, что температура постоянна (это — одно из условий равновесия):

$$kT \frac{dc}{c} + mgdz + \frac{\partial \psi}{\partial p} dp = 0.$$

Поскольку объем раствора равен $\frac{\partial \Phi}{\partial p} = N \frac{\partial \mu_0}{\partial p} + n \frac{\partial \psi}{\partial p}$ [подставляя для Φ выражение (46,2)], то величину $\frac{\partial \psi}{\partial p}$ можно назвать „объемом“ v , приходящимся на одну молекулу растворенного вещества. Поэтому

$$kT \frac{dc}{c} + mgdz + vdp = 0.$$

С другой стороны, для того чтобы найти зависимость p от z , можно воспользоваться условием равновесия (37,4). Поскольку растворенного вещества меньше, чем растворителя, то можно написать это условие только для последнего, т. е. в виде $V dp + Mg dz = 0$, где V — „объем“, приходящийся на одну молекулу растворителя (в том же смысле, как и v), а M — масса молекулы растворителя. Подставляя отсюда $dp = -\frac{Mg}{V} dz$ в предыдущее условие, на-

$$kT \frac{dc}{c} + mg dz - Mg \frac{v}{V} dz = 0.$$

Если можно считать раствор несжимаемым, т. е. v и V постоянными, то отсюда находим

$$c = ae^{-\frac{gz}{kT} \left(m - \frac{v}{V} M \right)},$$

есть, очевидно, концентрация раствора на поверхности земли (при $z = 0$).
2. Найти зависимость между изменениями давления насыщенных паров двух растворенных веществ в присутствии друг друга.

Решение. Термодинамический потенциал раствора нужно брать здесь с членами второго порядка по числу молекул растворенного вещества. Для раствора двух веществ этот потенциал есть (§ 46)

$$\Phi = N \mu_0 + n_1 kT \ln \frac{n_1}{eN} + n_2 kT \ln \frac{n_2}{eN} + n_1 \psi_1 + n_2 \psi_2 + \frac{n_1^2}{N} \beta_{11} + \frac{n_2^2}{N} \beta_{22} + \frac{n_1 n_2}{N} \beta_{12}.$$

Химические потенциалы обоих растворенных веществ:

$$\mu'_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = kT \ln c_1 + \psi_1 + 2c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12},$$

$$\mu'_2 = \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = kT \ln c_2 + \psi_2 + 2c_2 \beta_{22} + c_1 \beta_{12},$$

где $c_1 = \frac{n_1}{N}$, $c_2 = \frac{n_2}{N}$.

Для растворов каждого из этих двух веществ в отдельности давление насыщенного пара растворенного вещества определяется из условий, аналогичных (49,3):

$$kT \ln p_1 + \chi_1 = kT \ln c_1 + \psi_1 + 2c_1 \beta_{11},$$

$$kT \ln p_2 + \chi_2 = kT \ln c_2 + \psi_2 + 2c_2 \beta_{22}.$$

Если же мы имеем раствор одновременно обоих веществ (с теми же концентрациями c_1 и c_2), то над ним будет смесь обоих насыщенных паров; их парциальные давления p'_1 и p'_2 определяются из условий:

$$kT \ln p'_1 + \chi_1 = kT \ln c_1 + \psi_1 + 2c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12},$$

$$kT \ln p'_2 + \chi_2 = kT \ln c_2 + \psi_2 + 2c_2 \beta_{22} + c_1 \beta_{12}.$$

Вычтем из этих равенств предыдущие. Изменения давления насыщенных паров ($\delta p_1 = p'_1 - p_1$ и $\delta p_2 = p'_2 - p_2$), вообще говоря, малы. Поэтому можно положить $\ln p'_1 - \ln p_1 \approx \frac{\delta p_1}{p_1}$ и аналогично для δp_2 . Мы получим тогда

$$kT \frac{\delta p_1}{p_1} = c_2 \beta_{12}, \quad kT \frac{\delta p_2}{p_2} = c_1 \beta_{12}.$$

Деля эти равенства почленно, находим

$$\frac{\delta p_1}{\delta p_2} = \frac{p_1 c_2}{p_2 c_1}$$

3. Найти связь между изменениями растворимостей (т. е. концентраций насыщенных растворов) двух веществ в присутствии друг друга.

Решение. Как и в задаче 2, термодинамический потенциал раствора двух веществ надо взять с членами второго порядка относительно чисел n_1 и n_2 молекул растворенных веществ. Растворимости c'_{01} и c'_{02} , т. е. концентрации насыщенного раствора обоих веществ вместе, определяются из условий равновесия раствора с обоими растворяемыми веществами. С помощью формул для химических потенциалов растворенных веществ, полученных в задаче 2, эти условия можно написать в виде

$$\mu'_{01} = kT \ln c'_{01} + \psi_1 + 2c'_{01} \beta_{11} + c'_{02} \beta_{12},$$

$$\mu'_{02} = kT \ln c'_{02} + \psi_2 + 2c'_{02} \beta_{22} + c'_{01} \beta_{12},$$

где μ'_{01} и μ'_{02} — химические потенциалы чистых растворяемых веществ. Те же растворимости c_{01} и c_{02} для растворов только одного из обоих веществ определяются из условий:

$$\mu'_{01} = kT \ln c_{01} + \psi_1 + 2c_{01} \beta_{11},$$

$$\mu'_{02} = kT \ln c_{02} + \psi_2 + 2c_{02} \beta_{22}.$$

Вычитая эти равенства из предыдущих и считая, что изменения растворимости, т. е. $\delta c_{01} = c'_{01} - c_{01}$ и $\delta c_{02} = c'_{02} - c_{02}$, малы, находим приближенно $kT \frac{\delta c_{01}}{c_{01}} = -c_{02} \beta_{12}$, $kT \frac{\delta c_{02}}{c_{02}} = -c_{01} \beta_{12}$, так как $\ln c'_{01} - \ln c_{01} \approx \frac{\delta c_{01}}{c_{01}}$ и аналогично для δc_{02} . Отсюда находим, что

$$\delta c_{01} = \delta c_{02}.$$

§ 50. Выделение тепла и изменение объема при растворении

Процесс растворения сопровождается, вообще говоря, выделением или поглощением тепла; мы займемся теперь вычислением этого теплового эффекта. Предварительно, однако, мы определим минимальную работу, которую необходимо затратить, для того чтобы вновь выделить из раствора чистое растворяемое вещество. Эта же работа равна, очевидно, максимальной работе, которая может быть совершена при процессе растворения (над некоторыми посторонними объектами). Эта работа может быть получена, если растворение производится обратимо.

Мы предположим, что процесс растворения производится так, что температура и давление остаются при этом постоянными. В таком случае минимальная работа равна изменению термодинамического потенциала [см. (14,6)]. Вычислим ее для процесса, при котором из раствора некоторой концентрации выделяется малое число δn молекул растворенного вещества. Полное изменение термодинамического потенциала всей системы равно сумме изменений потенциала раствора и чистого (т. е. насыщенного) растворяемого вещества. Поскольку из раствора выделяется δn молекул растворенного вещества, то изменение его термодинамического потенциала Φ есть $\delta\Phi = -\frac{\partial\Phi}{\partial n} \delta n = -\mu' \delta n$, где μ' есть хи-

мический потенциал растворенного вещества в растворе. Изменение потенциала Φ'_0 чистого растворяемого вещества

$$\delta\Phi'_0 = \frac{\partial\Phi'_0}{\partial n} \delta n = \mu'_0 \delta n,$$

как число его молекул увеличивается на δn (μ'_0 — химический потенциал чистого растворяемого вещества). Следовательно, минимальная работа, которую необходимо затратить при выделении небольшого числа молекул, равна

$$\delta R = \delta n (\mu'_0 - \mu'). \quad (50,1)$$

Теперь остается только подставить сюда μ' из (46,6):

$$\delta R = \delta n (\mu'_0 - \psi - kT \ln c) = kT \delta n \ln \frac{c_0(p, T)}{c}, \quad (50,2)$$

где c_0 — концентрация раствора, из которого выделяется δn молекул, а c — концентрация раствора, в котором находится

$$c_0(p, T) = e^{\frac{\mu'_0 - \psi}{kT}} \quad (50,3)$$

насыщенного раствора (т. е. раствора, находящегося в равновесии с чистым растворяемым веществом), называемая также растворимостью. Это следует непосредственно из того, что равновесия R должно иметь минимум, т. е. $\delta R = 0$, как уже неоднократно упоминалось; (50,3) можно получить и непосредственно из условия равновесия раствора с чистым растворяемым веществом (т. е. равенства химических потенциалов растворяемого вещества — чистого и в растворе).

Следует заметить, что c_0 может быть отождествлено с концентрацией насыщенного раствора только в том случае, если c_0 мало, так как все формулы последних параграфов применимы только к малым концентрациям. Теперь уже не представляет труда вычислить поглощение тепла при растворении при постоянном давлении. Если это тепло δQ_p отрицательно, то это значит, что тепло выделяется. Пусть растворяется δn молекул; в (50,2) мы должны изменить знак у δn , так как эта формула относилась не к растворению, а к обратному процессу — выделению растворенного вещества из раствора. С помощью (14,20) мы непосредственно находим

$$\delta Q_p = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta R}{T} = kT^2 \delta n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (50,4)$$

Определим еще изменение объема при растворении, т. е. разность между суммой объемов чистого растворяемого вещества и раствора (или, в частности, чистого растворителя), в котором оно растворяется, и объемом раствора после растворения. Вычислим это изменение δV для растворения δn молекул. Объем есть производная от термодинамического потенциала по давлению. Поэтому изменение объема равно производной по давлению от изменения термодинамического потенциала при данном процессе, т. е. в нашем случае, как легко сообразить, от работы δR (50,2)

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial p} \delta R. \quad (50,5)$$

Подставляя δR из (50,2), находим

$$\delta V = kT \delta n \frac{\partial}{\partial p} \ln c_0.$$

В заключение этого параграфа заметим, что формула (50,4) находится в согласии с принципом Ле-Шателье-Брауна. Предположим, например, что δQ отрицательно, т. е. при растворении тепло выделяется. Пусть, далее, мы имеем насыщенный раствор, т. е. находящийся в равновесии с растворяемым веществом. Если его охладить, то согласно принципу Ле-Шателье-Брауна растворимость должна повыситься так чтобы произошло дальнейшее растворение. При этом выделится тепло, т. е. система как бы противодействует выводящему ее из равновесия охлаждению. То же самое следует и из (50,4), так как в данном случае δQ отрицательно.

Аналогичные рассуждения доказывают согласие с принципом Ле-Шателье-Брауна и формулы (50,6).

Задачи

1. Найти максимальную работу, которая может быть произведена при образовании насыщенного раствора, а также количество поглощающегося при этом тепла.

Решение. До растворения термодинамический потенциал чистого растворителя был $N\mu_0$, а чистого растворяемого вещества — $n\mu'_0$. Потенциал всей системы был $\Phi_1 = N\mu_0 + n\mu'_0$. После растворения термодинамический потенциал $\Phi_2 = N\mu_0 + nkT \ln \frac{n}{eN} + n\psi$. Максимальная работа

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nkT \ln \frac{n}{eN} + n(\mu'_0 - \psi)$$

или, подставляя согласно (50,3) $\mu'_0 - \psi = kT \ln c_0$,

$$R_{\max} = nkT \ln \frac{ec_0}{c}.$$

Если образуется насыщенный раствор, т. е. $c = c_0$ и $n = Nc = Nc_0$, то

$$R_{\max} = nkT = Nc_0 kT.$$

Количество поглощающегося тепла

$$Q = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{R_{\max}}{T} = NkT^2 \frac{\partial c_0}{\partial T}.$$

2. Найти минимальную работу, которую нужно произвести для того, чтобы, выделив из раствора с концентрацией c_1 часть растворителя, довести его концентрацию до c_2 .

Решение. До выделения термодинамический потенциал раствора был $\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1 kT \ln \frac{c_1}{e} + Nc_1 \psi$ (число молекул растворенного вещества было Nc_1 ; N — первоначальное число молекул растворителя). Для того чтобы довести концентрацию раствора до c_2 , надо выделить из него $N \left(1 - \frac{c_1}{c_2}\right)$ молекул растворителя (так, чтобы их осталось $N \frac{c_1}{c_2}$). Сумма термодинамических потенциалов

после выделения растворителя и выделенного растворителя $\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1 kT \ln \frac{c_2}{e} + N \frac{c_1}{c_2} \psi$ (молекул растворенного вещества осталось столько же, сколько и было). Минимальная работа

$$R = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1 kT \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

§ 51. Флуктуации и термодинамические неравенства в растворах

В главе VI было показано, что в устойчивых состояниях должны выполняться определенные условия — термодинамические неравенства. Кроме того, там были вычислены флуктуации различных термодинамических величин. Все эти результаты, однако, были получены для состоящих из одинаковых частиц. Мы займемся теперь нахождением флуктуаций результатов для систем, состоящих из различных частиц.

В этом параграфе рассмотрим системы из различных родов частиц, т. е. растворов одного вещества в другом. Результаты § 29 были получены, когда мы исходили из требования, что в устойчивом состоянии энтропия замкнутой системы была максимальной.

Там же было замечено, что, поскольку состояние системы определяется состоянием ее частей, нахождение условий устойчивости состояния всей системы тождественно с условиями устойчивости состояния каждой ее частей. Если разделить систему на ряд сравнительно малых частей, для каждой из них остальные части системы можно рассматривать как среду, в которой находится данная часть. В том же параграфе мы пользовались в качестве условия устойчивости состояния малой части системы тем, что минимальная работа, необходимая для того, чтобы вынести данную часть из состояния равновесия в любое другое, должна была быть положительна.

В § 14 было показано, что эта работа равна изменению величины $E - T_0 S + p_0 V$, откуда и было получено условие (29,1).

Мы должны, однако, проделать теперь еще раз вывод § 14, учтя при этом, что мы имеем дело с системой из двух веществ. Для этого выделим из раствора некоторую часть; число частиц растворителя и растворенного вещества в ней будем обозначать через N и n . В состоянии равновесия температура, давление и концентрация в этой части равны значениям тех же величин для остального раствора (т. е. среды). Определим минимальную работу, которую необходимо произвести для того, чтобы выделенная нами часть приобрела температуру, давление и число частиц растворенного вещества, отличающиеся на небольшие величины ΔT , Δp и Δn от их равновесных значений. Число же N частиц растворителя в ней остается постоянным. Для этого повторим рассуждения § 14.

Для того чтобы была затрачена минимальная работа, необходимо, чтобы процесс был произведен обратимо; R равна при этом изменению энергии системы, т. е.

$$R = \Delta E + \Delta E_0.$$

Величины без индекса относятся к данной малой части, а с индексом

нуль — к остальной системе — „среде“). Заменим ΔE_0 на основании динамического тождества (36,5):

$$R = \Delta E + T_0 \Delta S_0 - p_0 \Delta V_0 + \mu'_0 \Delta n_0,$$

где μ'_0 — химический потенциал растворенного вещества в „среде“ (число частиц растворителя при рассматриваемом процессе не изменяется и поэтому аналогичного члена для растворителя писать не нужно). Обратимости процесса следует, что $\Delta S_0 = -\Delta S$, а из сохранения полного объема и количества растворенного вещества для всего раствора $\Delta V_0 = -\Delta V$, $\Delta n_0 = -\Delta n$. Подставляя это, находим

$$R = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V - \mu'_0 \Delta n.$$

Итак, условием устойчивости состояния для данной части раствора является соотношение

$$R = \Delta E - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V - \mu'_0 \Delta n > 0. \quad (51,1)$$

Разложим ΔE в ряд по степеням ΔV , ΔS и Δn (рассматривая E как функцию от S , V и n):

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_0 \Delta n + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_0 (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_0 (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\right)_0 (\Delta n)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n}\right)_0 \Delta S \Delta n + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n}\right)_0 \Delta V \Delta n \right]$$

(с точностью до членов второго порядка). Индекс нуль указывает, что надо брать значение производной при p , T , μ' , равных p_0 , T_0 , μ'_0 . Но

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_0 = -p_0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_0 = T_0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_0 = \mu'_0.$$

Поэтому при подстановке в (51,1) члены первого порядка сократятся и мы получим

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} (\Delta n)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \Delta S \Delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \Delta V \Delta n \right) > 0. \quad (51,2)$$

Ниже мы будем, как и в § 29, всегда опускать индекс нуль у величин, стоящих в качестве коэффициентов при флуктуациях; всегда будут подразумеваться их значения в состоянии равновесия.

Из теории квадратичных форм известно, что, для того чтобы форма с тремя переменными была всегда положительна (в данном случае при всех ΔV , ΔS и Δn), ее коэффициенты должны удовлетворять трем условиям, которые для формы (51,2) имеют вид

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0. \quad (51,3)$$

1) Не смешивать с химическим потенциалом чистого растворенного вещества!

Подставляя сюда значения производных от E по V , S , n , можно написать эти условия в виде

$$\begin{vmatrix} -\frac{\partial p}{\partial V} & \frac{\partial p}{\partial S} & \frac{\partial p}{\partial n} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial n} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} -\frac{\partial p}{\partial V} & \frac{\partial p}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial T}{\partial S} > 0.$$

Каждая производная берется при постоянных двух других из переменных V , S , n . Эти детерминанты представляют собой якобианы

$$\frac{\partial(p, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} < 0, \quad \left(\frac{\partial(p, T)}{\partial(V, S)}\right)_n < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, n} > 0. \quad (51,4)$$

Второе и третье из этих условий дают уже известные нам неравенства $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ и $c_v > 0$ [см. (29,5) и (29,6)]. Что касается первого, то можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{\partial(p, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} = \frac{\partial(p, T, \mu')}{\partial(p, T, n)} = \frac{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{p, T}}{\left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(p, T)}\right)_n} < 0.$$

Поскольку согласно второму из условий (51,4) знаменатель здесь отрицателен, то должно быть

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{p, T} > 0. \quad (51,5)$$

Если вместо n концентрацию $c = \frac{n}{N}$, находим (поскольку N постоянно)

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{p, T} > 0. \quad (51,6)$$

Таким образом, кроме неравенств (29,5) и (29,6), в растворах должно выполняться также и неравенство (51,6).

Из теории квадратичных форм известно также, что если форма существенно положительна, т. е. имеет место (51,2), то в двух последних условиях (51,4) не могут стоять знаки равенства, без того чтобы не стоял знак равенства в первом из них. Наоборот, в первом может стоять знак равенства и при наличии знака неравенства в остальных.

Если в первом условии (51,4) стоит знак равенства и поэтому

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{p, T} = 0, \quad (51,7)$$

то, как сейчас будет показано, для устойчивости состояния во всяком случае необходимо, чтобы одновременно соблюдалось и равенство

$$\left(\frac{\partial^2 \mu'}{\partial c^2}\right)_{p, T} = 0. \quad (51,8)$$

Если детерминант третьего ранга из коэффициентов квадратичной формы с тремя переменными, т. е. в данном случае первый из якобианов

нов (51.4), равен нулю, то, как показывается в теории квадратичных форм, такая форма является в действительности формой только с двумя независимыми величинами. Поэтому в таком случае возможны флуктуации, при которых квадратичная форма (51.2) равна нулю; для этого надо, чтобы при флуктуации испытывала отклонение от равновесия значения только та из независимых термодинамических величин, которая не входит в квадратичную форму. Но если в (51.2) может стоять равенства, то необходимо исследовать члены высших порядков в неравенстве (51.1), для того чтобы найти условия выполнения последнего.

Предварительно перепишем квадратичную форму (51.2) в виде

$$R = \frac{1}{2} \left\{ \Delta S \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n} + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,n} + \Delta n \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{S,V} \right\} = \\ = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta V \Delta p + \Delta n \Delta \mu'). \quad (51.7)$$

Мы должны исследовать случай, когда это выражение равно нулю. Но поскольку якобиан $\frac{\partial(T, p, \mu')}{\partial(S, V, n)}$ равен нулю, то величины T, p, μ' независимы друг от друга, и потому между $\Delta T, \Delta p, \Delta \mu'$ должна существовать линейная зависимость. Это значит, что если, например, ΔT и Δp равны нулю, то равно нулю и $\Delta \mu'$, а следовательно, и выражение (51.9). Таким образом, для того чтобы исследовать случай, когда выражение (51.9) равно нулю, достаточно рассмотреть флуктуации с $\Delta T = 0, \Delta p = 0$, т. е. флуктуации при постоянных давлении и температуре. Но для таких флуктуаций условие (51.1) превращается в $\Delta \Phi = \mu' \Delta n > 0$.

Разлагая $\Delta \Phi$ в ряд по степеням Δn и помня, что $\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \mu'$, находим

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \mu'}{\partial n} (\Delta n)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^2 \mu'}{\partial n^2} (\Delta n)^3 + \frac{1}{24} \frac{\partial^3 \mu'}{\partial n^3} (\Delta n)^4 + \dots > 0$$

(все производные берутся при постоянных p и T). Если имеет место (51.7), т. е. $\frac{\partial \mu'}{\partial n} = 0$, то для того чтобы это неравенство выполнялось при всех Δn , необходимо, чтобы коэффициент при $(\Delta n)^3$ был тоже равен нулю, что дает (51.8), и, кроме того, коэффициент при $(\Delta n)^4$ должен быть положителен, что дает

$$\left(\frac{\partial^3 \mu'}{\partial c^3} \right)_{p,T} > 0. \quad (51.10)$$

Состояния, определяемые двумя уравнениями (51.9) и (51.10), с тремя неизвестными (p, T, c) изображаются кривой, дающей зависимость двух из этих величин при заданной третьей (так называемые „критические кривые“).

Теперь займемся вычислением флуктуаций в растворах. По общей формуле (34.1) вероятность флуктуации $\omega \sim e^{-\frac{R}{kT}}$. Выражение для R можно в нашем случае взять из (51.9). Подставляя в это выражение

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -\Phi_T, \quad V = \frac{\partial \Phi}{\partial p} = \Phi_p, \quad \mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = \Phi_n,$$

$$R = \frac{1}{2} (-\Delta T \Delta \Phi_T - \Delta p \Delta \Phi_p + \Delta n \Delta \Phi_n).$$

Разлагаем в ряд

$$\Delta \Phi_T = \Phi_{T,T} \Delta T + \Phi_{T,p} \Delta p + \Phi_{T,n} \Delta n$$

аналогично $\Delta \Phi_p$ и $\Delta \Phi_n$ (индексы у Φ показывают, по каким переменным производится дифференцирование).

Подставляя все это в R и производя сокращения, находим

$$R = \frac{1}{2} \{ -\Phi_{T,T} (\Delta T)^2 - 2\Phi_{T,p} \Delta T \Delta p - \Phi_{p,p} (\Delta p)^2 + \Phi_{n,n} (\Delta n)^2 \}.$$

Выражение для R надо подставить в $\omega \sim e^{-\frac{R}{kT}}$, и мы находим (зависимые вторые производные от Φ их выражениями)

$$\omega \sim \exp \left\{ -\frac{c_v}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n}}{kT} \Delta T \Delta p + \right. \\ \left. + \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n}}{2kT} (\Delta p)^2 - \frac{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{T,p}}{2kT} (\Delta n)^2 \right\}. \quad (51.11)$$

Это выражение распадается на произведение двух множителей, из которых один зависит только от ΔT и Δp , а другой — от Δn . Отсюда видно, что флуктуация числа частиц n , или концентрации $c = \frac{n}{N}$ (так как N постоянно), независима от флуктуации давления и температуры, т. е.

$$\overline{\Delta T \Delta c} = 0, \quad \overline{\Delta p \Delta c} = 0. \quad (51.12)$$

Сравнивая множитель $e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{T,p} (\Delta n)^2}$ с общей формулой распределения Гаусса (32.3), находим для флуктуации числа частиц растворенного вещества $(\Delta n)^2 = \frac{kT}{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{p,T}}$ или, деля на N^2 ,

$$\overline{(\Delta c)^2} = \frac{kT}{N \left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{p,T}}. \quad (51.13)$$

Для $(\Delta T)^2, (\Delta p)^2$ и $\overline{\Delta T \Delta p}$ получаются выражения, выведенные нами же в § 34.

Задача

Найти $(\Delta c)^2$ для слабых растворов.

Решение. Подставляя в (51.13) выражение $\mu' = kT \ln c + \psi(p, T)$, находим

$$\overline{(\Delta c)^2} = \frac{c}{N}.$$

§ 52. Давление пара над раствором

Мы теперь рассмотрим равновесие раствора с находящимся над ним паром, который состоит, вообще говоря, также из обоих веществ. При

этом раствор может быть как слабым, так и сильным, т. е. количества частиц обоих родов в нем может быть произвольно. Напомним, что результаты, полученные в § 48, относились только к слабым растворам. Поскольку раствор и пар находятся в равновесии друг с другом, химические потенциалы μ_1 и μ_2 обеих компонент в растворе и в паре равны друг другу. Если обозначить количество частиц обоих веществ в растворе через $N_1^{\text{раст}}$ и $N_2^{\text{раст}}$, то мы можем написать для растворительного тождества (39,8) в виде

$$d\Omega = -N_1^{\text{раст}} d\mu_1 - N_2^{\text{раст}} d\mu_2 - S^{\text{раст}} dT - p dV^{\text{раст}}. \quad (52,1)$$

Здесь $S^{\text{раст}}$ и $V^{\text{раст}}$ — энтропия и объем раствора; температура T и давление p одинаковы для раствора и для пара.

Мы предположим, что пар над раствором настолько разрежен, что может рассматриваться как идеальный газ, т. е. что его давление мало. На этом основании мы пренебрежем в (52,1) членами, пропорциональными p , т. е. $p dV$ и $d\Omega$ [так как $\Omega = -pV$; см. (39,11)]. Мы получим тогда

$$N_1^{\text{раст}} d\mu_1 + N_2^{\text{раст}} d\mu_2 + S^{\text{раст}} dT = 0. \quad (52,2)$$

С другой стороны, мы можем написать для газообразной фазы

$$\left. \begin{aligned} d\mu_1 &= v_1^{\text{пар}} dp_1 - s_1^{\text{пар}} dT, \\ [d\mu_2 &= v_2^{\text{пар}} dp_2 - s_2^{\text{пар}} dT. \end{aligned} \right\} \quad (52,3)$$

Здесь p_1 и p_2 — парциальные давления обеих компонент пара, а $s_1^{\text{пар}}$, $s_2^{\text{пар}}$ и $v_1^{\text{пар}}$, $v_2^{\text{пар}}$ — энтропия и объем, отнесенные к одной частице первой и второй компонент. Эти соотношения следуют непосредственно из термодинамического тождества для потенциала Φ ($d\Phi = -SdT + Vdp$).

Поскольку мы считаем пар идеальным газом, то можно воспользоваться уравнением Клапейрона и подставить в (52,3) $v_1^{\text{пар}} = \frac{kT}{p_1}$ и $v_2^{\text{пар}} = \frac{kT}{p_2}$ (каждая из компонент идеального газа ведет себя так, как будто бы другой не было, и потому можно писать уравнение Клапейрона для каждой из них отдельно). Это дает

$$\left. \begin{aligned} d\mu_1 &= kT d \ln p_1 - s_1^{\text{пар}} dT, \\ [d\mu_2 &= kT d \ln p_2 - s_2^{\text{пар}} dT. \end{aligned} \right\} \quad (52,4)$$

Подставляя эти выражения в (52,2), получаем

$$\begin{aligned} &kT(N_1^{\text{раст}} d \ln p_1 + N_2^{\text{раст}} d \ln p_2) + \\ &+ (S^{\text{раст}} - N_1^{\text{раст}} s_1^{\text{пар}} - N_2^{\text{раст}} s_2^{\text{пар}}) dT = 0. \end{aligned} \quad (52,5)$$

Но мы знаем из § 41 [формула (41,6)], что разность энтропий двух фаз, помноженная на температуру, есть теплота перехода от одной из этих фаз к другой. Поэтому теплота, выделяющаяся при конденсации пара в растворе, есть

$$q = T(s_1^{\text{пар}} N_1^{\text{раст}} + s_2^{\text{пар}} N_2^{\text{раст}} - S^{\text{раст}}), \quad (52,6)$$

как $N_1^{\text{раст}} s_1^{\text{пар}} + N_2^{\text{раст}} s_2^{\text{пар}}$ есть энтропия после испарения всего раствора.

Введем, кроме того, концентрацию ξ раствора как отношение числа частиц первой компоненты к полному числу частиц:

$$\xi = \frac{N_1^{\text{раст}}}{N_1^{\text{раст}} + N_2^{\text{раст}}}.$$

аналогично — концентрацию x пара. Очевидно, что

$$1 - \xi = \frac{N_2^{\text{раст}}}{N_1^{\text{раст}} + N_2^{\text{раст}}},$$

парциальные давления p_1 и p_2 равны произведениям полного давления p на концентрации соответствующих компонент (см. § 24), т. е. $p_1 = xp$, $p_2 = (1-x)p$. Подставляя все это, а также (52,6), в (52,5) и деля это уравнение на полное число $N = N_1^{\text{раст}} + N_2^{\text{раст}}$ частиц в растворе, находим

$$kT[\xi d \ln px + (1-\xi) d \ln p(1-x)] - \frac{q}{NT} dT = 0,$$

откуда $d \ln p = \frac{x-\xi}{x(1-x)} dx + \frac{q}{NkT^2} dT. \quad (52,7)$

отсюда находим $\frac{x-\xi}{x(1-x)} = \frac{\partial \ln p}{\partial x}$ или

$$\xi = x - x(1-x) \frac{\partial \ln p}{\partial x}. \quad (52,8)$$

Это уравнение связывает концентрацию раствора с концентрацией пара над ним.

Из этого же равенства (52,7) находим

$$q = NkT^2 \frac{\partial \ln p}{\partial T}. \quad (52,9)$$

Эта формула совпадает с формулой (42,5), которая относилась к испарению чистого вещества. Заметим, что величина q в (42,5) могла рассматриваться или как теплота испарения, или как теплота конденсации обратным знаком. В формуле же (52,9) q есть именно теплота конденсации; последняя не совпадает с теплотой обратного процесса, т. е. испарения, так как состав находящихся в равновесии друг с другом раствора и газа неодинаков.

§ 53. Кривые равновесия

Состояние тела, состоящего из одинаковых частиц, вообще говоря, определяется значениями двух каких-либо величин, например p и T .

Для систем с двумя компонентами, называемых также *бинарными смесями*, необходимо задание трех величин (например p , T и концентрации), для того чтобы определить состояние. Кстати, концентрацию смеси мы определим в этом и следующих параграфах как отношение

числа частиц одного из веществ смеси к полному числу частиц обоих веществ; мы будем обозначать ее буквой x (очевидно, x может принимать значения от 0 до 1).

Состояние такой смеси можно изобразить точкой в трехмерной системе координат, на осях которой откладываются значения этих трех величин (аналогично тому, как состояние системы из одинаковых частиц мы изображали точкой на плоскости).

Система из двух компонент может состоять согласно правилу фаз (§ 45) не больше чем из четырех соприкасающихся фаз. При этом число степеней свободы такой системы равно двум, если имеются две фазы, одному — для трех фаз и нулю — для четырех. Поэтому состояния, в которых находятся в равновесии друг с другом две фазы, изображаются точками, образующими поверхность в трехмерной системе координат состояния с тремя фазами (тройные точки) — точками на линии (называемой линией тройных точек или трехфазной линией), а состояния с четырьмя фазами — изолированными точками.

Напомним, что в случае систем с одной компонентой состояния, в которых находятся в равновесии две фазы, изображаются, например, кривой по диаграмме p, T ; каждая точка этой кривой определяет давление и температуру обеих фаз (которые одинаковы в обеих фазах согласно условиям равновесия фаз). Точки же, лежащие по сторонам кривой, представляют однородные состояния тела. Если же на осях координат откладывать, например, температуру и объем, то равновесие фаз изображается кривой, точки внутри которой представляют собой состояния, в которых происходит расслоение на две фазы, изображающиеся точками пересечения прямой $T = \text{const}$ с кривой равновесия.

Аналогичное положение вещей имеет место для смесей. Если на осях координат откладывать значения p, T и химического потенциала одной из компонент (т. е. величин, имеющих одинаковое значение в соприкасающихся фазах), то равновесие двух фаз изображится поверхностью, каждая точка которой определяет p, T, μ для обеих находящихся в равновесии фаз. В случае наличия трех фаз точки, изображающие их равновесие (тройные точки), будут лежать на кривых пересечения поверхностей равновесия каждых двух из них.

Однако пользование переменными p, T, μ неудобно, и мы будем употреблять в дальнейшем в качестве независимых переменных величин p, T, x . В этих переменных равновесие двух фаз изображается поверхностью, точки пересечения которой с прямой $p = \text{const}, T = \text{const}$ изображают состояния обеих соприкасающихся фаз при данных p и T (т. е. определяют их концентрации, которые, конечно, могут быть различны в обеих фазах). Точки, лежащие на этой прямой между двумя точками пересечения, являются состояниями, в которых тело неустойчиво, если оно однородно, и в которых поэтому происходит расслоение на две фазы (изображающиеся точками пересечения). Поскольку поверхность изображает равновесие двух фаз друг с другом, то, очевидно, она должна быть такой, чтобы число ее пересечений с любой прямой, параллельной оси x , было четным.

Ниже мы будем обычно пользоваться диаграммами двухмерными, откладывая на осях координат p и x или T и x ; в таких координатах

можно чертить линии пересечения поверхности равновесия с плоскостями постоянной температуры или давления. Эти линии мы будем называть *линиями равновесия*.

Рассмотрим точки кривой равновесия, в которых концентрации обеих фаз становятся одинаковыми. При этом возможны два случая: 1) в такой точке также и все остальные свойства обеих фаз делаются одинаковыми, т. е. обе фазы становятся тождественными; 2) в точке концентрации продолжают существовать две различные фазы. В первом случае точка называется *критической*, а во втором — *точкой равных концентраций*.

Вблизи критической точки кривые равновесия должны иметь вид, изображенного на рис. 13 или аналогичный, при котором точка K является точкой минимума (на оси абсцисс откладывается x , а на оси ординат p или T ; кривая является тогда пересечением поверхности равновесия с плоскостями постоянной температуры или постоянного давления; на рисунке изображена только часть кривой равновесия).

Точки, лежащие внутри этой кривой (в заштрихованной области), представляют собой область неустойчивых состояний, в которых происходит расслоение на две фазы; концентрации в этих фазах определяются точками пересечения кривой с соответствующей горизонтальной прямой. В точке K обе фазы сливаются; то, что они представляют собой здесь одну и ту же фазу, видно из того, что между обеими совпадающими в K точками можно совершить непрерывный переход по любому пути, проходящему в заштрихованной области, причем нигде не происходит разделения на две фазы.

Как видно из рис. 13, вблизи критической точки можно найти состояния, в которых находятся друг с другом в равновесии две фазы со сколь угодно близкими концентрациями x и $x + dx$. Для таких фаз условие равновесия имеет вид

$$\mu(p, T, x) = \mu(p, T, x + dx), \quad (53,1)$$

где μ — химический потенциал одного из веществ в смеси. Отсюда видно, что в критической точке должно выполняться условие

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{p, T} = 0. \quad (53,2)$$

Это условие, очевидно, тождественно с условием (51,7); поэтому оба определения критической точки (здесь и в § 51) эквивалентны. Заметим, что в (53,2) под μ подразумевается химический потенциал любого из двух веществ в смеси. Однако оба условия, которые получаются, если взять в (53,2) один или другой химический потенциал, в действительности эквивалентны, в чем легко убедиться, если заметить, что каждый из химических потенциалов есть производная от Φ по соответствующему числу частиц.

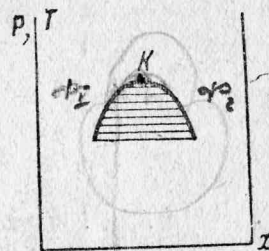


Рис. 13.

Критические точки, очевидно, образуют некоторую линию на поверхности равновесия (критическая линия). Это видно, например, из того что они определяются одним дополнительным условием (53,2) на поверхности равновесия (это же было отмечено и в § 51).

Вблизи точки равных концентраций кривые равновесия должны иметь вид, изображенный на рис. 14 (или аналогичный, где точка K есть точка минимума). Обе кривые касаются в точке максимума (или минимума).

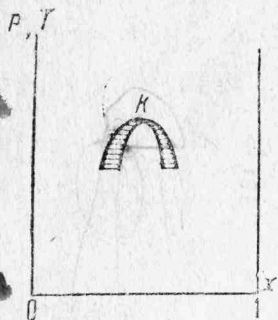


Рис. 14.

Но в § 48 [формулы (48,6), (48,8)] было показано, что при малых концентрациях (все результаты этого параграфа относились к слабым растворам) разность между температурами равновесия фаз растворов и чистого вещества (при одном и том же давлении) пропорциональна разности концентраций обеих фаз. То же относится к разности давлений при одной и той же температуре. Кроме того, в § 49 было показано

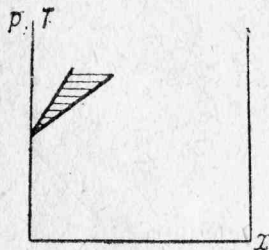


Рис. 15.

(опять-таки для малых концентраций), что отношение концентраций в обеих фазах зависит только от p и T , и потому в области вблизи $x=0$ можно считать величиной постоянной.

Из всего этого непосредственно следует, что при малых концентрациях кривые равновесия имеют вид, изображенный на рис. 15, т. е. состоят из двух пересекающихся прямых (или аналогичный, где прямые направлены вниз). То же самое, очевидно, имеет место для концентраций, близких к единице. Область между обеими прямыми есть область разделения на фазы. Области над и под обеими прямыми являются областями одной и другой фаз.

В начале этого параграфа уже указывалось, что система с двумя компонентами может состоять из трех соприкасающихся фаз. Вблизи тройной точки кривые равновесия выглядят так, как изображено на рис. 16. Все три фазы имеют при равновесии одинаковые давление и температуру. Поэтому точки A, B, C , определяющие их концентрации, лежат на одной прямой, параллельной оси абсцисс. Точка A , определяющая концентрацию первой фазы в тройной точке, есть точка пересечения кривых равновесия 12 и 13 первой фазы со второй и первой с третьей. Аналогично точки B и C являются пересечениями кривых равновесия 12

13 первой фазы со второй и второй с третьей (точка B) и кривых 12 и 13 для равновесия второй фазы с третьей и первой с третьей (точка C). Точки A, B, C являются, конечно, точками пересечения плоскости $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$ с тремя линиями на поверхности равновесия; из этих линий мы будем называть *линией тройных точек* ту, которая соответствует точке B . Области I, II и III представляют собой состояния отдельных фаз. Область между кривыми 12 и 13 под прямой ABC есть область разделения на первую и третью фазы, а области между кривыми 12 и 13 (над ABC) — соответственно на первую и вторую и вторую и третью фазы. Область II должна, очевидно, быть расположена целиком над ABC (или целиком под ABC). В точках A, B и C кривые 12, 13 и 23 пересекаются, вообще говоря, под некоторым углом, а не переходят друг в друга непрерывным образом. Направление кривых 12, 13, 23 конечно, не обязательно должно быть таким, как изображено на рис. 16. Существенно только, что кривые 12 и 23 и кривая 13 должны лежать по разные стороны от прямой ABC .

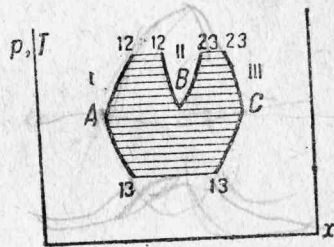


Рис. 16.

Если спроецировать какую-нибудь из рассмотренных нами особых линий поверхности равновесия на плоскость p, T , то такая проекция разделит эту плоскость на две части. В случае критической линии на

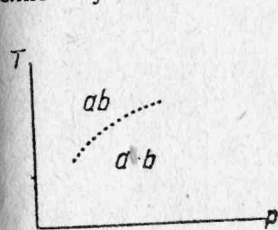


Рис. 17.

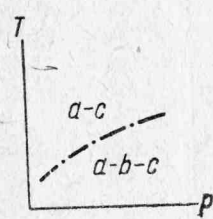


Рис. 18.

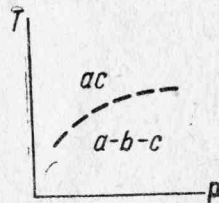


Рис. 19.

одну из этих частей спроецируются точки, соответствующие двум различным фазам, и точки, соответствующие разделению на эти две фазы. На другую часть плоскости p, T спроецируются точки, изображающие однородные состояния, причем ни в одной из них не происходит разделения на две фазы. На рис. 17 пунктирная линия изображает проекцию критической линии на плоскость p, T . Буквы a и b обозначают две фазы. Символ $a-b$ означает, что на эту часть плоскости проецируются состояния двух фаз и состояния, где эти две фазы находятся в равновесии друг с другом. Символ ab обозначает одну фазу, в которую сливаются фазы a и b выше критических точек.

Аналогично проекция трехфазной линии тоже делит плоскость p, T на две части. Рис. 18 показывает, какие точки проецируются на эти части (символ $a-b-c$ обозначает, что сюда проецируются точки,

изображающие состояния фаз a , b , c и состояния, в которых происходит расслоение на фазы a и b или b и c .

Рис. 19 изображает такую же проекцию для линии точек равных концентраций, а рис. 20 — линию равновесия фаз чистого вещества (т. е. точек $x=0$); последняя, очевидно, сама лежит на плоскости p , T . Буква b на рис. 20 обозначает, что на эту часть плоскости проецируются точки, соответствующие состояниям только фазы b . Заметим, что в последовательности букв в символах $a-b$, $a-b-c$ b означает фазу с большей концентрацией, чем a и c — с большей концентрацией, чем b .

Заметим, что четыре типа особых точек кривых равновесия (тройная точка, точка равных концентраций, критическая и точка $x=0$) представляют собой четыре возможных типа максимумов (или минимумов) этих кривых.

Если какая-нибудь из фаз имеет всегда (т. е. независимо от значений p и T) один и тот же определенный состав (т. е. концентрацию), то кривые равновесия вблизи рассмотренных нами точек несколько упрощаются. Примером таких фаз являются фазы, представляющие собой химическое соединение обоих компонентов. Другой пример представляют собой фазы чистого вещества, т. е. фазы, имеющие всегда концентрацию $x=0$ (или $x=1$).

Мы рассмотрим теперь вид кривых равновесия при наличии фаз постоянного состава вблизи точек, в которых линии, соответствующие этим фазам, оканчиваются. Очевидно, что такие точки должны быть

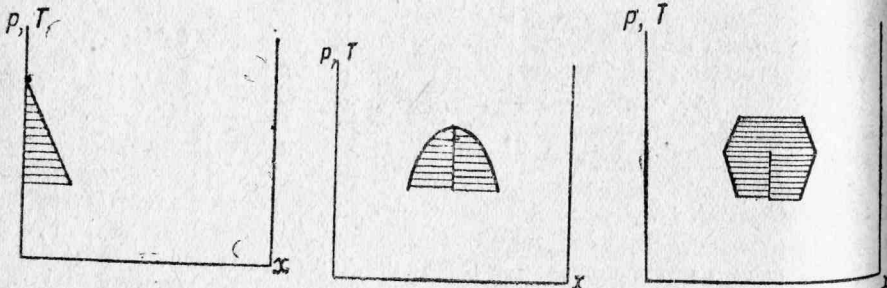


Рис. 21.

Рис. 22.

Рис. 23.

точками максимума или минимума кривых равновесия, а потому относятся к рассмотренным в этом параграфе типам точек.

Если фаза постоянного состава является фазой чистого вещества с концентрацией $x=0$, то соответствующая ей линия совпадает с осью p или T и может окончиться в точке типа, изображенного на рис. 21. На этом рисунке изображен вид кривой равновесия вблизи такой точки; одна из прямых рис. 15 сливается с осью координат.

Если одна из фаз представляет собой химическое соединение определенного состава, то вблизи точки равных концентраций кривая равно-

равновесия приобретает вид, вроде изображенного на рис. 22, т. е. внутренняя область на рис. 14 превращается в вертикальную линию. Заштрихованная область по обе стороны ее является областью разделения на две фазы, одна из которых — химическое соединение, состав которого определяется этой прямой. Аналогично вблизи тройной точки кривая равновесия приобретает вид, показанный на рис. 23. Фаза, являющаяся химическим соединением, изображается вертикальной линией, к которой сводится в этом случае область II на рис. 16.

§ 54. Примеры диаграмм состояния

Мы перечислим теперь главнейшие типы кривых равновесия: в отличие от предыдущего параграфа мы будем рассматривать теперь их вид не только вблизи особых точек, но и целиком. Эти кривые (называемые также диаграммами состояния) могут иметь весьма разнообразную форму, в большинстве же случаев, однако, она подходит под один из приведен-

ных ниже типов или является комбинацией нескольких из этих типов. Заштрихованные области на всех этих диаграммах всегда являются областями разделения на фазы, а незаштрихованные — областями однородных состояний. Точки пересечения горизонтальных линий с кривыми, ограничивающими области разделения на фазы, определяют состав фаз, на которые (при данных T и p) происходит разделение.

1. Имеются две фазы; каждая из них может обладать любой концентрацией (т. е. обе компоненты в обеих фазах смешиваются в произвольных отношениях). В простейшем случае, когда кривые не имеют никаких максимумов или минимумов (кроме точек чистого вещества), диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис. 24 (так называемая „сигара“). Пусть, например, одной из фаз является жидкость (область над сигарой для диаграммы T, x), а другой — твердый раствор (область под сигарой). Если охлаждать жидкую смесь с определенным составом, то при температуре, определяющейся пересечением вертикальной прямой AD , соответствующей данной концентрации, с верхней кривой сигары (точка B), жидкость начинает замерзать. При этом вымерзает твердая смесь, состав которой определяется точкой C , т. е. обладает большой концентрацией, чем жидкость. Концентрация остающейся жидкости будет, очевидно, понижаться, а соответственно будет понижаться и ее температура замерзания. Заметим, что это изменение концентрации жидкого раствора как бы противодействует дальнейшему замерзанию (это находится в полном согласии с принципом Ле-Шателье-Брауна). При дальнейшем охлаждении точка, изображающая состояние жидкой фазы, будет передвигаться вниз по верхней кривой, а для твердой фазы — по нижней. Если вымерзающий твердый раствор остается все время в соприкосновении, т. е. в равновесии, с жидкостью, то, очевидно, жидкость целиком замерзает при температуре (точка E), при которой твердая смесь имеет концентрацию, равную первоначальной

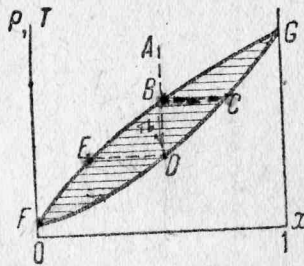


Рис. 24.

концентрации жидкости. Таким образом начало и конец замерзания происходят при температурах, определяемых пересечением вертикальной прямой AD соответственно с верхней и нижней кривой сигары. Если же выделяющаяся фаза все время удаляется (например пар при кипении жидкости в открытом сосуде), то полный переход в другую фазу оканчивается при температуре равновесия фаз одного из чистых веществ (точка F или G на рис. 24).

Совершенно аналогичное положение вещей имеет место в случае, когда обеими фазами являются жидкость и газ. В этом случае верхняя кривая сигары называется кривой конденсации, а нижняя — кривой кипения.

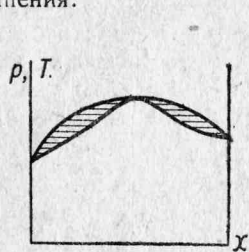


Рис. 25.

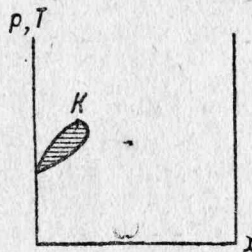


Рис. 26.

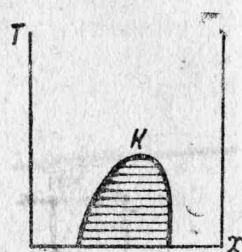


Рис. 27.

2. Если обе компоненты смешиваются в обеих фазах в произвольных отношениях (как и в предыдущем случае), но имеется точка равных концентраций, то диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис. 25 (или аналогичный с минимумом). В точке равных концентраций обе кривые имеют максимум или минимум и касаются друг друга.

3. Две фазы — жидкость и газ, в которых обе компоненты произвольно смешиваются, причем имеется критическая точка. Диаграмма состояния изображена на рис. 26 (K — критическая точка). Область под кривой соответствует жидким состояниям (на диаграмме T, x) или газообразным (на диаграмме p, x). Область над кривой — наоборот. Выше точки K существует только одна фаза (так что нельзя говорить о жидкости или газе).

4. Обе компоненты смешиваются не во всех отношениях (например две несмешивающиеся жидкости). Диаграмма состояния изображена на рис. 27. При температурах, выше температуры критической точки K , компоненты смешиваются в произвольных отношениях. Ниже этой температуры компоненты не смешиваются в тех отношениях, которые изображаются точками внутри заштрихованной области. В этой области происходит расслоение на две жидкие смеси, концентрации которых определяются точками пересечения соответствующей горизонтальной прямой с кривой равновесия. Возможны аналогичные диаграммы, где точка K является точкой минимума, а также такие, где есть две критические точки, — верхняя и нижняя, — т. е. область расслоения на две фазы (два раствора) ограничена замкнутой кривой.

5. Существуют две фазы. В одной из них (соответствующей более высоким температурам) обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях. В другой же фазе — не во всех отношениях (ограниченная

смешиваемость). В этом случае существует тройная точка. Смотря по тому, лежит ли ее температура ниже температур равновесия фаз чистых компонент (точки A и C) или между ними (она не может, очевидно, лежать выше них при сделанном нами предположении, что в более высокой фазе компоненты произвольно смешиваются), диаграммы состояния выглядят так, как изображено соответственно на рис. 28 или 29. Пусть, например, фаза с неограниченной смешиваемостью является жидкостью, а с ограниченной смешиваемостью — твердым телом. Область над кривой ABC (рис. 28) или ADC (рис. 29) есть область жидких состояний; области по сторонам от ADF и CEG (рис. 28) или ABF и CEG (рис. 29) — области твердых фаз. В тройной точке (температура которой определяется прямой DBE) находятся в равновесии жидкость и две твердые

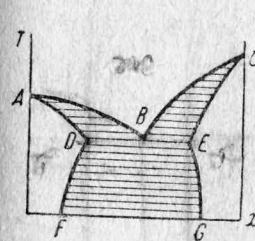


Рис. 28.

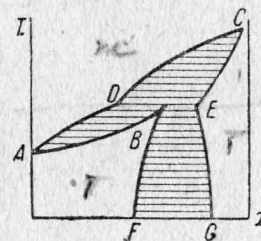


Рис. 29.

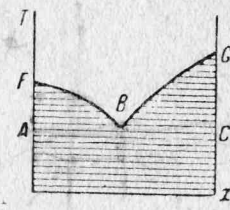


Рис. 30.

фазы с разными концентрациями. Точка B на рис. 28 называется *эвтектической точкой*. Жидкая смесь, обладающая концентрацией, соответствующей этой точке, замерзает целиком при этой же концентрации (в то время как при других концентрациях вымерзает твердая смесь с концентрацией, отличной от концентрации жидкости). Области ADB и CBE (рис. 28) и области ADB и CDE (рис. 29) суть области разделения на жидкую и одну из твердых фаз; области $DEFG$ (рис. 28) и $BEFG$ (рис. 29) — области разделения на две твердые фазы.

Если в случае диаграммы типа рис. 28 в одной из фаз компоненты совсем не смешиваются, т. е. одна из фаз является чистым веществом, то диаграмма состояния приобретает вид, изображенный на рис. 30 (см. конец § 53). В заштрихованных областях выше прямой ABC находятся в равновесии смешанная фаза с фазой одного из чистых веществ, а под ABC — фазы обоих чистых веществ. Если, например, верхней фазой является жидкая смесь, а нижней — твердое вещество, то при понижении температуры жидкости из нее вымерзает одно или другое чистое вещество, смотря по тому, лежит ли концентрация жидкости справа или слева от эвтектической точки. По мере дальнейшего понижения температуры состав жидкости изменяется по кривой FB или GB и жидкость замерзает целиком в эвтектической точке.

6. В фазе, соответствующей более высоким температурам (например жидкой), обе компоненты смешиваются произвольно. В другой фазе (твердой) компоненты вовсе не смешиваются, но существует их химическое соединение определенного состава. Диаграмма состояния изображена на рис. 31. Прямая DEF определяет состав химического соединения. Имеются две тройные точки B и G , в которых находятся в равновесии

веси жидкая фаза, твердое химическое соединение и твердая фаза одной из чистых компонент. Между точками B и G находится точка равных концентраций D (см. § 53, рис. 22). Легко видеть, где и на какие фазы происходит разделение: в области DBF — на жидкую фазу и твердое химическое соединение, под прямой CF — на химическое соединение и одно из твердых чистых веществ и т. д. Замерзание жидкости оканчивается в одной из эвтектических точек G или B , смотря по тому, лежит ли концентрация жидкости справа или слева от прямой DF .

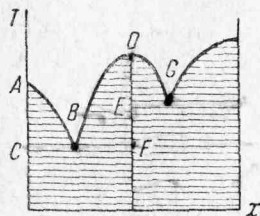


Рис. 31.

7. В одной из фаз (при более высоких температурах) компоненты произвольно смешиваются, в другой же не смешиваются вовсе, но существует химическое соединение, устойчивое только до некоторой температуры (выше этой температуры соединения не существует). Прямая, определяющая состав этого соединения, не может оканчиваться, как в предыдущем случае, в точке равных концентраций, так как не доходит до границы между обеими фазами. Поэтому она может оканчиваться в тройной точке типа, изображенного на рис. 23 в § 53 (точка A на рис. 32). На рис. 32, изображающем возможный вид диаграммы состояния для этого

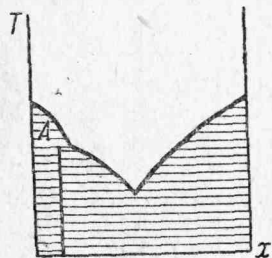


Рис. 32.

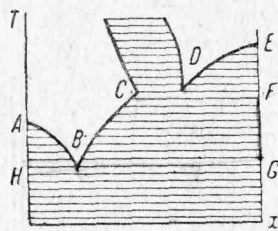


Рис. 33.

случае имеются две тройные точки, в которых находятся в равновесии жидкость с двумя твердыми чистыми веществами (точка B на рис. 33) и одно из чистых веществ с двумя смешанными жидкими фазами различных концентраций (точка D). Незаштрихованные области над ABC и над DE изображают жидкие состояния с различными концентрациями; заштрихованная область над CD — область разделения на две жидкие фазы; область $CFGB$ — разделение на жидкость и одно из чистых твердых веществ и т. д.

§ 55. Пересечение особых кривых поверхности равновесия

Рассмотренные в § 53 линии четырех родов (критические, трехфазные, равных концентраций и чистого вещества) лежат все на одной и той же поверхности (поверхности равновесия). Поэтому они, вообще говоря, пересекаются друг с другом. Мы рассмотрим теперь некоторые свойства точек пересечения этих линий.

Можно показать, что две критические линии не могут пересекаться друг с другом. Невозможно также и пересечение двух линий равных концентраций. На доказательстве этих утверждений мы здесь не будем останавливаться.

Мы перечислим теперь (опять-таки не приводя доказательства) свойства остальных точек пересечения. Все они вытекают почти непосредственно из общих свойств кривых равновесия, рассмотренных в § 53. На рисунках мы будем изображать проекции пересекающихся линий на плоскость p, T (см. § 53). Форма их при этом взята, конечно, произвольно. Буквы на чертежах имеют тот же смысл, что на рис. 17—20 в § 53. Они показывают, состояниям каких фаз соответствуют точки, проектирующиеся на соответствующую часть плоскости p, T . Пунктирная линия везде обозначает критическую, сплошная — линию равновесия

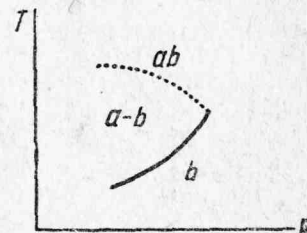


Рис. 34.

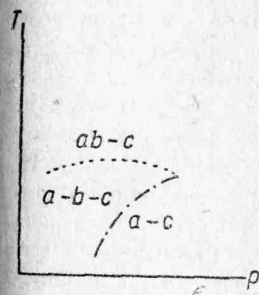


Рис. 35.

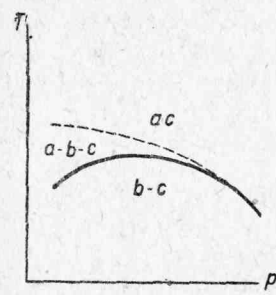


Рис. 36.

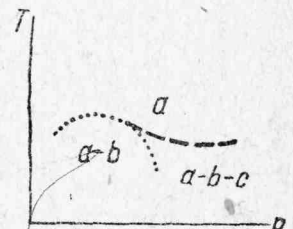


Рис. 37.

фаз чистого вещества, линия из черточек — линию равных концентраций и, наконец, линия из черточек и точек — трехфазную.

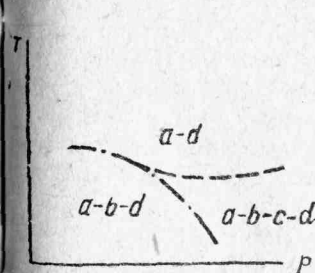


Рис. 38.

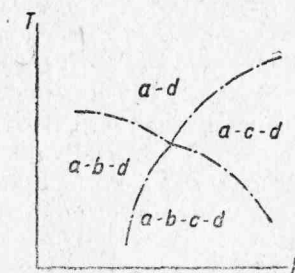


Рис. 39.

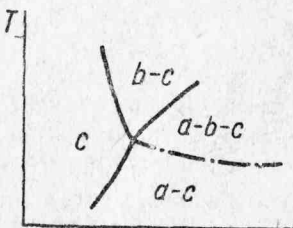


Рис. 40.

В точке пересечения критической линии с линией чистого вещества (рис. 34) обе эти линии кончаются. Кончаются при пересечении также критическая линия с трехфазной (рис. 35). При пересечении линии чи-

стого вещества с линией равных концентраций кончается только последняя (рис. 36). При этом в точке пересечения обе кривые касаются друг друга. То же самое имеет место для пересечения линии равных концентраций с критической (рис. 37) и трехфазной (рис. 38). В обоих этих случаях линия равных концентраций кончается в точке пересечения и, кроме того, в точке пересечения обе кривые касаются друг друга.

Точка пересечения трехфазных линий (рис. 39) является четверной точкой, т. е. точкой равновесия четырех фаз друг с другом. В точке пересечения сходятся четыре трехфазные линии, соответствующие равновесию друг с другом каждого из четырех фаз.

Наконец, точка пересечения линии чистого вещества с трехфазной (рис. 40) должна, очевидно, являться точкой пересечения трехфазной линии одновременно со всеми тремя линиями равновесия фаз чистого вещества (соответствующих равновесию между каждым двумя из трех фаз чистого вещества).

§ 56. Газ и жидкость

Мы рассмотрим теперь несколько подробнее систему с двумя компонентами, состоящую из двух фаз, а именно из жидкой и газообразной. В газообразной фазе все вещества, очевидно, всегда могут смешиваться в произвольных отношениях. В жидкой же фазе некоторые вещества смешиваются в произвольных отношениях, а некоторые — не во всех отношениях (жидкости с ограниченной смешиваемостью).

В первом случае, т. е. когда обе компоненты произвольно смешиваются в обеих фазах, диаграммы состояния не имеют тройных точек,

так как система не может состоять больше чем из двух фаз (все жидкие состояния являются одной фазой, и то же самое относится и к газообразным состояниям). Рассмотрим проекцию особых линий поверхности равновесия на плоскость p, T . Мы имеем две линии равновесия фаз чистых веществ, т. е. для концентраций в обеих фазах $x=0$ или $x=1$. Одна из этих линий сама лежит в плоскости p, T , а другая — в плоскости, параллельной ей, так что ее проекция тождественна с ней самой. Каждая из этих линий оканчивается в некоторой точке, являющейся критической точкой для соответствующего чистого вещества (см. § 44). В этих точках начинается и кончается критическая линия (в точке пересечения критической линии с линией чистого вещества они обе кончаются; см. § 55). Таким образом проекция всех этих линий на плоскость p, T имеет вид, изображенный на рис. 41 (обозначения такие же, как и в § 53 и 55). Буквы z и $ж$ имеют такой же смысл, как буквы a, b, c на рисунках § 53 и 55. z означает газ, а $ж$ — жидкость; в областях $ж$ и z проецируются жидкие и газообразные состояния; в области $ж-z$ — как те, так и другие, а также состояния, в которых происходит расслоение на жидкость и газ; выше критической линии различие между жидкостью и газом исчезает.

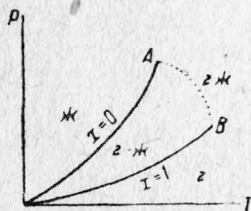


Рис. 41.

Если, кроме того, имеется еще линия равных концентраций, то проекция на плоскость p, T имеет вид, приведенный на рис. 42. Линия равных концентраций лежит над OB или под OC , но не между ними. Точками пересечения различных линий являются только точки A, B, C . Точка D не соответствует действительному пересечению линии чистого вещества с критической и существует только на проекции. Буквы $ж_1$ и $ж_2$ на чертеже обозначают жидкие фазы с различными концентрациями. Выше линии равных концентраций существует только одна жидкая фаза.

Все эти свойства проекций особых линий на плоскость делаются очевидными, если рассмотреть диаграммы состояния, соответствующие разрезам поверхности равновесия плоскостями, например, различных температур. Так, например, разрезы, соответствующие температурам до той, которая имеется в точке A , и температурам между точками A и B на рис. 41, дают диаграммы состояний, изображенные, соответственно, на рис. 24 и 26. Разрез при температуре до точки A на рис. 42 дает диаграмму типа рис. 25.

Если в жидкой фазе обе компоненты обладают ограниченной смешиваемостью, то существует трехфазная линия. Эта линия должна непременно оканчиваться в некоторой точке (т. е. при определенных p и T), так как при высоких температурах не существует различных фаз, а при больших давлениях существуют только жидкие фазы; в обоих случаях тройные точки, следовательно, невозможны. Трехфазная линия может оканчиваться, однако, только при пересечении с какой-нибудь другой особой линией. Она не может пересечься с линией чистого вещества, так как это означало бы, что имеется тройная точка для фаз чистого вещества, что невозможно ввиду того, что чистое вещество может иметь в рассматриваемом случае всего лишь две фазы (газ и жидкость). Потому трехфазная линия должна оканчиваться при пересечении с критической линией.

Таким образом имеются три точки окончания критических линий в концах двух линий чистого вещества и трехфазной. Соответственно существуют две критические линии. Эти линии, однако, не могут пересечься друг с другом (см. § 55) и потому одна из них должна уйти либо в начало координат, либо в бесконечность. Но при низких температурах растворы слабы, а слабые растворы не имеют критических точек (за исключением критических точек чистого вещества). Последнее

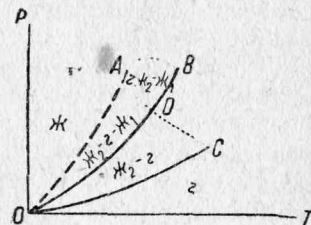


Рис. 42.

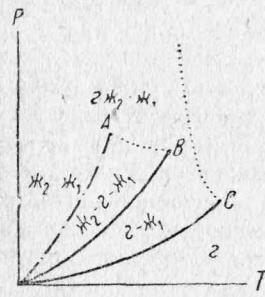


Рис. 43.

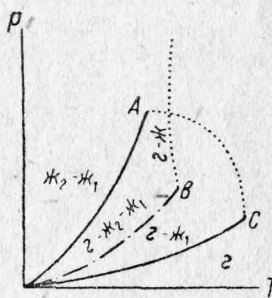


Рис. 44.

видно из того, что производная $\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_{p, T}$ для слабых растворов (подставляя выражение для химического потенциала растворенного вещества) равна $\frac{kT}{c}$ и нигде не обращается в нуль. Поэтому критическая линия может уходить к началу координат.

Она не может также уходить в сторону больших температур, так как при высоких температурах не существует различных фаз. Таким образом критическая линия должна уйти в сторону больших давлений. Смотря по тому, проходит ли проекция трехфазной линии над или между обеими линиями чистых веществ, проекция p, T имеет вид, показанный на рис. 43 или 44. Трехфазная линия не может проходить под линиями чистых веществ, т. е. в области газообразных состояний, так как в этих состояниях обе компоненты произвольно смешиваются. Из описанного хода критической линии следует, что для всякого давления существует такая температура, выше которой оба вещества смешиваются в любых отношениях (в согласии с тем, что при высоких температурах не может быть различных фаз).

ГЛАВА X

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 57. Условие химического равновесия

Под молекулой подразумевают совокупность определенных атомов одинаковых или различных, взаимодействующих друг с другом и находящихся благодаря этому взаимодействию вблизи друг друга. Однако понятие молекулы имеет лишь условный смысл, и во многих случаях оказывается невозможным с достаточной точностью говорить о молекулах. Действительно, для того чтобы понятие молекулы имело смысл, необходимо, чтобы было возможно указать, какие именно атомы составляют молекулу, т. е. находятся в сильном взаимодействии друг с другом и могут лишь слабо взаимодействовать с другими атомами. Опыт показывает, что такое направленное взаимодействие (т. е. такое, при котором атом, взаимодействуя с некоторыми определенными другими атомами, почти не взаимодействует с остальными) действительно может существовать — в этих случаях можно с достаточной точностью говорить о молекулах. Если между атомами тела имеется ненаправленное взаимодействие, при котором каждый атом может взаимодействовать со всеми окружающими, то наличие такого взаимодействия лишает понятие молекулы точного смысла, как, например, в твердых телах, представляющих собой ионную кристаллическую решетку. Так, в решетке NaCl каждый ион Na^+ взаимодействует со всеми окружающими ионами Cl^- (и то же самое для Cl^-), так что совершенно невозможно указать, какие именно ионы составляют молекулу.

Здесь же отметим, что ненаправленное взаимодействие существует и между отдельными молекулами; оно приводит к образованию сплошной

— как, например, в жидкостях и твердых телах, представляющих собой молекулярную кристаллическую решетку. Именно потому, что взаимодействие здесь совершенно не направлено, т. е. каждая молекула взаимодействует со всеми соседними, совершенно невозможно говорить, например применительно к жидкостям, об ассоциации молекул, т. е. об образовании отдельных устойчивых комплексов, состоящих из нескольких молекул, сильно взаимодействующих друг с другом.

Все эти замечания следует иметь в виду, когда идет речь о системах, состоящих из различных частиц. В этой главе нам предстоит рассмотреть химические реакции, т. е. такие процессы, при которых в системе число частиц различного рода меняется, причем могут появляться частицы такого рода, которых в системе не было до процесса. При этих процессах отдельные частицы (атомы, ионы или молекулы) соединяются, образуя новые частицы, или, наоборот, распадаются на несколько других. Химические реакции, как известно, записываются в виде символических равенств, которые имеют вид (если перенести все члены в одну сторону)

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (57,1)$$

где A_i — химические символы веществ, участвующих в реакции, а коэффициенты ν_i — целые положительные или отрицательные числа (например, для реакции $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 - 2\text{H}_2\text{O} = 0$ коэффициенты $\nu_{\text{O}_2} = 1$, $\nu_{\text{H}_2} = 2$, $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$).

Происходящая в данной системе химическая реакция идет до тех пор, пока не установится состояние равновесия (химическое равновесие), при котором число частиц всех участвующих в реакции видов больше не изменяется. Всякая химическая реакция протекает, вообще говоря, в обоих направлениях, т. е. наряду, например, с процессами соединения нескольких частиц в одну сложную, в той же системе происходят и обратные процессы распада сложных молекул на простые. До наступления равновесия одно из направлений реакции преобладает; при равновесии же противоположные реакции происходят в таких количествах, что общее число молекул каждого рода остается неизменным.

В этой книге мы не будем рассматривать самого хода реакции, относящегося к области кинетики, а ограничимся исследованием химического равновесия. Раньше всего необходимо вывести условие этого равновесия, т. е. соотношение, связывающее давление, температуру и концентрации различных родов молекул в данной системе в состоянии химического равновесия.

Для этого заметим, что условие равновесия, очевидно, не зависит от того, каким образом, т. е. при каких условиях, происходила реакция — при постоянных ли температуре и давлении, температуре и объеме и т. п. Поэтому при выводе условия равновесия можно делать любые предположения о том, каким образом реакция протекала.

Предположим, например, что реакция происходила при постоянных давлении и температуре. Мы знаем из § 14, что при таких процессах стремится к минимуму термодинамический потенциал системы. При равновесии потенциал Φ имеет, следовательно, минимум, т. е. $d\Phi = 0$. По-

сколькx давление и температура постоянны, т. е. $dp = 0$, $dT = 0$, то

$$d\Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} dN_i = 0,$$

где N_1, N_2, \dots — числа частиц всех родов, участвующих в реакции.

Но поскольку $\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \mu_i$, то это условие принимает вид

$$\sum_i \mu_i dN_i = 0, \quad (57,2)$$

где μ_i — химический потенциал i -го вещества.

Легко видеть, что каждое из dN_i пропорционально коэффициенту при соответствующем символе A_i в уравнении реакции (57,1). Действительно, совершенно независимо от того, каким образом в действительности протекает реакция, ее можно условно рассматривать как состоящую из отдельных „элементарных реакций“ между наборами частиц, определяемыми уравнением реакции. При каждой такой „элементарной“ реакции число частиц i -го рода изменяется на ν_i . Поэтому, например, если произошло dn элементарных реакций, то изменение числа частиц i -го рода в системе будет равно $dN_i = -\nu_i dn$. Подставляя это в (57,2), мы получим

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (57,3)$$

Это и есть окончательный вид условия химического равновесия. Для того чтобы получить его, надо, следовательно, в уравнении химической реакции заменить символы A_i соответствующими химическими потенциалами μ_i . В случаях, когда в системе возможно несколько различных реакций, условием равновесия будет являться система нескольких уравнений вида (57,3). Каждое из этих уравнений составляется указанным способом на основании уравнений каждой из возможных реакций.

§ 58. Закон действующих масс

Теперь мы сделаем конкретные предположения о том, какие именно тела реагируют друг с другом. А именно, мы рассмотрим сначала реакции, происходящие между различными газами (которые мы будем считать идеальными), находящимися в смеси.

Предварительно мы должны определить химический потенциал каждого из газов, находящихся в смеси. Мы знаем из § 24 [см. формулу (24,5)], что термодинамический потенциал смеси газов равен сумме потенциалов каждого из них так, как если бы остальных газов не было и давление данного газа было бы равно его парциальному давлению в смеси. Поэтому химический потенциал каждого из газов имеет такой же вид, как и для одного газа, с той лишь разницей, что вместо давления стоит его парциальное давление. Таким образом для i -го газа смеси

$$\mu_i = kT \ln p_i + \chi_i(T). \quad (58,1)$$

Но $p_i = \frac{N_i}{N} p = c_i p$ [см. (24,1)], где p есть общее давление смеси,

— концентрация данного газа, которую мы определяем здесь как отношение числа молекул данного газа к полному числу молекул в смеси. Подставляя это в (58,1), находим

$$\mu_i = kT \ln p + kT \ln c_i + \chi_i(T). \quad (58,2)$$

Теперь легко написать условие химического равновесия для реакций газовой смеси. Подставляя (58,1) в (57,3), мы находим

$$\sum_i \nu_i \mu_i = kT \sum_i \nu_i \ln p_{oi} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0$$

— парциальные давления газов в состоянии химического равновесия)

$$\sum_i \nu_i \ln p_{oi} = -\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \chi_i$$

отсюда $\prod_i p_{oi}^{\nu_i} = e^{-\frac{\sum \nu_i \chi_i}{kT}}$ или, обозначая $e^{-\frac{\sum \nu_i \chi_i}{kT}}$ посредством $A(T)$,

$$\prod_i p_{oi}^{\nu_i} = A(T). \quad (58,3)$$

Вместо p_i можно подставить $p c_{oi}$, где c_{oi} — концентрации газов при химическом равновесии. Тогда (58,3) переходит в

$$\prod_i c_{oi}^{\nu_i} = p^{-\sum \nu_i} A(T). \quad (58,4)$$

Стоящее справа выражение называется обычно константой химического равновесия. Ее зависимость от температуры невозможно установить без дальнейших предположений о свойствах газов¹⁾. Константа равновесия не зависит от начальных количеств реагирующих газов.

Тот факт, что в состоянии равновесия произведение $\prod_i c_{oi}^{\nu_i}$ является константой (при заданных p и T), носит название закона действующих масс.

Аналогичное (58,4) уравнение можно получить для реакций, при которых все участвующие в них вещества находятся в растворе. Мы будем предполагать, что раствор слабый. Химический потенциал каждого из растворенных веществ можно получить из термодинамического потенциала (46,4) раствора нескольких веществ (мы оставляем в нем только члены первого порядка), дифференцируя его по соответствующему числу частиц. Таким образом мы находим

$$\mu_i = kT \ln c_i + \psi_i(p, T). \quad (58,5)$$

Концентрация c_i здесь равна отношению числа частиц данного растворенного вещества к числу частиц растворителя.

¹⁾ Кое-что относительно зависимости константы равновесия от температуры будет сказано в следующем параграфе.

Подставляя (58,5) в (57,3), мы находим

$$kT \sum_i \nu_i \ln c_{oi} = - \sum_i \nu_i \psi_i(p, T)$$

или

$$\prod_i c_{oi}^{\nu_i} = e^{-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{kT}}$$

Вводя функцию от p и T : $K(p, T) = e^{-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{kT}}$, мы можем написать

$$\prod_i c_{oi}^{\nu_i} = K(p, T). \quad (58,6)$$

Таким образом и для реакций в растворах имеет место закон действующих масс. В отличие от реакций между идеальными газами зависимость константы равновесия $K(p, T)$ от давления здесь остается невыясненной.

Если, кроме газов или растворенных веществ, в реакции участвуют также и какие-нибудь вещества, находящиеся в чистой (т. е. не смешанной с другими веществами) фазе, например чистые твердые тела, то условие равновесия приводит к равенствам того же вида, что и (58,4) или (58,6). Именно, поскольку химический потенциал чистых фаз зависит только от давления и температуры, то в левые части этих равенств не входят количества чистых фаз, т. е. надо писать произведение концентраций газов (или растворенных веществ) так, как будто бы твердых тел вообще не было. Наличие их проявляется только в том, что они влияют на зависимость константы равновесия от давления и температуры.

Если в реакции участвуют только газы и, например, твердые тела, то поскольку давление газов, вообще говоря, мало, можно считать химический потенциал твердых тел не зависящим от давления и зависимость константы равновесия от давления остается такой же, как в (58,3). При этом, конечно, $\sum_i \nu_i$ в показателе должно означать сумму коэффициентов в уравнении реакции только при газообразных веществах.

Задача

Определить константу равновесия как функцию от температуры и давления для реакций между газами в предположении, что они подчиняются закону равнораспределения.

Решение. Сравнивая выражение (27,6) для термодинамического потенциала газа, подчиняющегося закону равнораспределения, с общим выражением (22,8), находим, что для i -го газа в смеси:

$$\chi_i(T) = -kT \ln a_i e^{-\frac{U_{oi}}{kT} - \frac{c_{pi}}{T}}$$

где a_i — постоянные, а c_{pi} — теплоемкости, отнесенные к одной молекуле соответствующего вещества. Поэтому константа равновесия

$$K(p, T) = p^{-\sum \nu_i} A(T) = ap^{-\sum \nu_i} T^{\frac{\sum \nu_i c_{pi}}{k} - \frac{\sum \nu_i U_{oi}}{kT}}$$

где a — постоянная.

§ 59. Теплота реакции

Химические реакции сопровождаются, вообще говоря, выделением или поглощением тепла (экзо- и эндотермические реакции); количество того или другого зависит, конечно, от того, каким образом (т. е. в каких условиях) происходит реакция. Если реакция протекает экзотермически, обратная реакция эндотермична, и наоборот.

Как и при вычислении теплоты растворения в § 50, мы определим минимальную работу, которую надо затратить для того, чтобы провести реакцию. При этом мы определим минимальную работу, которая, как мы знаем, должна быть произведена, если реакция происходит обратимо. Эта же работа, взятая с обратным знаком, дает максимальную работу, которая может быть получена при реакции (если она происходит обратимо).

Как эта минимальная работа, так и количество выделяемого (или поглощаемого) тепла зависят, конечно, от числа „элементарных реакций“, происшедших между отдельными наборами молекул. При этом работа (или тепло) для каждой из этих элементарных реакций, в свою очередь, зависит от того, насколько близко система, в которой происходит реакция, находится от состояния химического равновесия. В частности, при химическом равновесии эта работа должна быть, очевидно, равна нулю.

Итак, вычислим минимальную работу, которая должна быть произведена для протекания некоторого весьма малого числа δn „элементарных реакций“. Предположим при этом, что реакция происходит при постоянных температуре и давлении. Согласно (14,6) минимальная работа δR равна в этом случае изменению термодинамического потенциала системы. Поскольку p и T постоянны, то $\delta R = \delta \Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \delta N_i$, где суммирование

распространено по всем участвующим в реакции веществам, а δN_i — это изменение числа молекул i -го рода при δn „элементарных реакций“. Очевидно, что $\delta N_i = -\nu_i \delta n$, где ν_i — коэффициент при соответствующем химическом символе в уравнении реакции. Замечая также, что

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \mu_i, \quad \text{мы находим} \quad \delta R = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (59,1)$$

$\sum_i \nu_i \mu_i$ есть, следовательно, работа, отнесенная к одной элементарной реакции. Как и должно быть, эта работа при химическом равновесии равна нулю, так как в этом состоянии выполняется условие (57,3).

Предположим сначала, что реакция происходит между газами. Пользуясь выражением (58,1) для μ_i , находим

$$\delta R = -\delta n \left(kT \sum_i \nu_i \ln p_i + \sum_i \nu_i \chi_i \right)$$

или, вводя, как и в предыдущем параграфе, функцию $A(T) = e^{-\frac{\sum \nu_i \chi_i}{kT}}$,

$$\delta R = -kT \delta n \left[\sum_i \nu_i \ln p_i - \ln A(T) \right]. \quad (59,2)$$

Для реакций в растворах мы находим, аналогично, при помощи выражений (58,5) для μ_i

$$\delta R = -\delta n \left(kT \sum \nu_i \ln c_i + \sum \nu_i \psi_i \right)$$

или, вводя, как и в § 58, функцию $K(p, T) = e^{-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{kT}}$ (константу равновесия),

$$\delta R = -kT \delta n \left[\sum \nu_i \ln c_i - \ln K(p, T) \right]. \quad (59,3)$$

Теперь можно определить и количество поглощаемого (или выделяемого — в зависимости от знака) тепла опять-таки при δn „элементарных реакциях“. Согласно формуле (14,20) это тепло δQ_p для реакций при постоянных температуре и давлении равно

$$\delta Q_p = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta R}{T} \right). \quad (59,4)$$

В частности, для реакций между газами [подставляя (59,2)]

$$\delta Q_p = -kT^2 \delta n \frac{\partial \ln A(T)}{\partial T}. \quad (59,5)$$

Аналогично для растворов [подставляя (59,4)]

$$\delta Q_p = -kT^2 \delta n \frac{\partial \ln K(p, T)}{\partial T}. \quad (59,6)$$

Заметим, что δQ_p просто пропорционально δn и не зависит от концентрации в данный момент; поэтому эти формулы применимы для любого δn .

Так же как и теплота перехода в § 42, теплота δQ реакции при уменьшении температуры стремится к некоторому пределу и при достаточно низких температурах может считаться практической постоянной. Тогда легко убедиться интегрированием (59, 5—6), что функция $A(T)$ и $K(p, T)$, т. е. константы равновесия, зависят от температуры в основ-

ном посредством множителя $e^{\frac{a}{T}}$, где a — постоянная.

Определим еще изменение объема в результате химической реакции. В § 50 было показано, что это изменение равно производной по давлению от минимальной работы, которая должна быть затрачена при данном процессе [формула (50,4)]. Поэтому изменение объема δV при δn элементарных реакциях для реакций при постоянных температуре и давлении равно

$$\delta V = \frac{\partial \delta R}{\partial p}.$$

В частности, для реакций в растворах [подставляя (59,3)]

$$\delta V = \delta n kT \frac{\partial \ln K(p, T)}{\partial p}. \quad (59,7)$$

Для газов нет надобности в специальной формуле изменения объема, так как объем газа (идеального) при данных p и T непосредственно определяется числом частиц при помощи уравнения Клапейрона.

В заключение этого параграфа заметим, что формулы (59, 5—6) как формула (59,7), находятся в согласии с принципом Ле-Шателье-Брауна. Если, например, реакция протекает эндотермически. Тогда при нагревании системы, находящейся в химическом равновесии, в ней должна протекать реакция. При этом тепло будет поглощаться, т. е. система как бы противодействует выведению ее из равновесия. То же самое следует из формулы (59,5) или (59,6); в этом случае δQ положительно, и поэтому константа равновесия уменьшается с увеличением температуры, т. е. увеличивается „выход“ реакции.

Аналогично, если при реакции (при постоянном давлении) уменьшается объем, то по принципу Ле-Шателье-Брауна при увеличении давления находящейся в равновесии системы реакция должна пойти так, чтобы уменьшить объем, а с ним и давление. То же следует и из (59,7).

Задачи

Найти максимальную работу, которая может быть произведена при реакции между веществами, каждого из которых было до реакции N_i частиц (реакция идет при постоянных p и T до достижения равновесия).

Решение. Искомая работа R_{\max} равна разности термодинамических потенциалов до и после реакции. До реакции термодинамический потенциал был равен $\sum N_i \mu_i$, а после реакции $\sum N_{0i} \mu_{0i}$, где N_{0i} и μ_{0i} — число частиц и химический потенциал i -го вещества в состоянии равновесия. Но изменение числа частиц каждого рода пропорционально коэффициенту ν_i в уравнении реакции, т. е. $N_{0i} = N_i - n \nu_i$, где n — некоторое число. Поскольку $\sum \nu_i \mu_{0i} = 0$ согласно условию равновесия, то

$$R_{\max} = \sum N_i \mu_i - \sum N_{0i} \mu_{0i} = \sum N_i (\mu_i - \mu_{0i}).$$

Если реакция происходит между растворенными веществами, то, подставляя выражения для химических потенциалов, находим

$$R_{\max} = \sum_i N_i kT \ln \frac{c_i}{c_{0i}},$$

где c_i и c_{0i} — концентрации в начале реакции и при равновесии.

ГЛАВА XI

АНИЗОТРОПНЫЕ ТЕЛА

§ 60. Анизотропные тела

Тела могут быть *изотропными* и *анизотропными*. Изотропные тела отличаются от тел анизотропных тем, что их свойства одинаковы по всем направлениям, в то время как у последних различные направления не эквивалентны по своим свойствам.

При этом существуют два типа анизотропных тел: *твердые кристаллы*, или просто *кристаллы*, и *жидкие кристаллы*.

Заметим, что между газами, жидкостями и аморфными твердыми телами никакой принципиальной разницы нет; они отличаются лишь большим или меньшим взаимодействием их частиц друг с другом. Кри-

сталлы же обладают свойством анизотропии, принципиально отличающим их как от жидкостей и газов, так и от аморфных твердых тел.

Легко видеть, что в изотропном теле для каждой частицы все ее положения в пространстве равновероятны. Действительно, если бы некоторые положения частиц были более вероятны, чем другие, то свойства тел по различным направлениям (например по направлению, проходящему через какие-нибудь два максимума вероятности и не проходящему через них) были бы различны, т. е. тело не было бы изотропным.

Наоборот, в кристаллах вероятности различных положений каждой частицы различны. Этим кристаллы отличаются как от изотропных тел, так и от жидких кристаллов. При этом для каждой частицы имеется наиболее вероятное положение в пространстве. Совокупность этих максимумов вероятности образует кристаллическую решетку.

Всякое анизотропное тело обладает определенными свойствами симметрии. Эти свойства определяются теми перемещениями (переносами, вращениями, отражениями), или, как говорят, *преобразованиями*, которые совмещают распределение вероятностей положений атомов в кристалле, т. е. кристаллическую решетку, с самим собой.

Если все преобразования, совмещающие с самим собой некоторое тело, входят в состав преобразований другого тела, то мы будем говорить, что второе тело обладает более высокой симметрией, чем первое. В этом смысле наиболее высокой симметрией обладает изотропное тело, так как оно допускает все возможные преобразования.

В конце § 14 было указано, что при абсолютном нуле все атомы неподвижны, а потенциальная энергия их взаимодействия имеет минимум. Последнее означает, что все атомы расположены при этом в определенном порядке — так, что потенциальная энергия минимальна. Но это, очевидно, значит, что *при абсолютном нуле все тела являются кристаллами*¹⁾ (это, конечно, относится к телам, находящимся в равновесии).

С другой стороны, *при высоких температурах тела изотропны*, т. е. являются жидкостями (или газами).

При низких температурах атомы в кристалле совершают лишь малые колебания вокруг точек, соответствующих максимумам вероятности их нахождения (при абсолютном нуле они вообще неподвижны). По мере повышения температуры амплитуды этих колебаний увеличиваются, однако кристалл переходит в жидкость раньше, чем амплитуды сделаются более или менее значительными. Поэтому *кристалл всегда является твердым телом* в том смысле, как мы его определили раньше (§ 28), т. е. атомы в нем совершают лишь малые колебания. Поэтому же в кристаллической решетке можно говорить о ее узлах, которые представляют собой наиболее вероятное положение атомов, вокруг которых последние совершают малые колебания. Те из узлов решетки, которые могут быть совмещены друг с другом каким-нибудь из преобразований симметрии данной решетки, мы будем называть эквивалентными. Эти узлы, очевидно, совершенно тождественны по своим свойствам.

¹⁾ Исключение составляет гелий, который при абсолютном нуле может находиться и в жидком состоянии. Это явление обязано отклонениям от классической механики, связанным с квантовыми явлениями.

Если вероятность нахождения атомов вблизи каждого из узлов, т. е. максимумов вероятности, равна единице, то кристалл называется *вполне упорядоченным*. Другими словами, в этом случае в каждом узле решетки всегда находится атом (если в кристалле имеются различные атомы, то атом определенного рода). Если теперь некоторые из атомов уйдут со своих мест и займут новые места, то в кристалле окажутся узлы, в которых вообще не находятся атомы, но зато появятся новые максимумы вероятности. При этом вероятности нахождения атомов вблизи как старых, так и новых узлов будут отличны от единицы. Такие кристаллы называются *не вполне упорядоченными*. Другим примером не вполне упорядоченного кристалла является кристалл, состоящий из разных атомов, если некоторые атомы различного рода поменяются в нем местами, т. е. в решетке появятся узлы, занятые не теми атомами, которые должны были бы в них быть. В то время как во вполне упорядоченном кристалле вероятность присутствия атомов вблизи всех эквивалентных узлов равна единице для атомов определенного рода и нулю для атомов другого рода — в не вполне упорядоченном кристалле в каждом из узлов существует отличная от единицы вероятность присутствия для атомов различных родов.

Наконец, если вероятности присутствия атомов вблизи старых и новых максимумов сравниваются (но не будут, конечно, равны единице) и при этом как те, так и другие узлы станут эквивалентными, то мы будем называть кристалл *неупорядоченным*. Очевидно, что при этом *повышается симметрия решетки*, т. е. появляются новые элементы симметрии. Обратное, конечно, не имеет места, т. е. не всякое изменение симметрии связано с переходом из упорядоченного в неупорядоченное состояние. Аналогично, если в кристалле имеются различные атомы, то кристалл может сделаться неупорядоченным, если узлы, в которых при полной упорядоченности находились различные атомы, сделаются эквивалентными, т. е. сравниваются вероятности нахождения в них атомов различного рода. Вообще неупорядоченность всегда связана с тем, что неэквивалентные (во вполне или не вполне упорядоченном кристалле) узлы делаются эквивалентными и, следовательно, повышается симметрия. В противоположность неупорядоченным кристаллам мы будем называть вполне и не вполне упорядоченные кристаллы просто упорядоченными. Заметим, что кристалл может быть упорядоченным по одному признаку и в то же время неупорядоченным по другому.

Поясним сказанное одним примером. Пусть распределение вероятностей в решетке изображается кривыми на рис. 45 (мы приводим это распределение в одномерном виде, что является, конечно, лишь схемой). Если это распределение изображается кривой 1, причем вероятность присутствия атома вблизи каждого максимума (т. е. площадь каждого зубца) равна единице, то кристалл вполне упорядочен. Если, например, между ними появляются дополнительные максимумы, причем теперь уже как в тех, так и в других вероятность не равна единице (кривая 2),

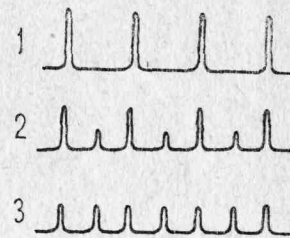


Рис. 45.

то кристалл не вполне упорядочен. Наконец, если во всех максимумах вероятности сделаются равными половине (кривая 3), то кристалл будет неупорядоченным. В последнем случае в решетке столько же атомов находится на местах, которые они должны были бы занимать при полном упорядочении, сколько и на новых местах. Легко сообразить, что при этом повышается симметрия решетки, а именно появляется периодичность с периодом, равным половине первоначального.

Из сказанного выше о расположении атомов при абсолютном нуле следует, что при абсолютном нуле кристаллы вполне упорядочены (если, конечно, тело вообще находится в равновесии). Уменьшение упорядоченности происходит при повышении температуры.

§ 61. Точка Кюри

При изменении состояния тела (кристалла) могут меняться и его свойства симметрии. Изменение симметрии заключается в том, что появляются новые элементы симметрии или, наоборот, исчезают некоторые из имевшихся раньше. В первом случае тело приобретает более высокую степень симметрии, а во втором — делается менее симметричным. Но каждый элемент симметрии может появиться или исчезнуть только сразу, а не постепенно. Это явствует непосредственно из того, что о каждом из них можно сказать только, что он присутствует или что его нет. Поэтому и переход тела из состояния с одной в состояние с другой симметрией, т. е. *изменение симметрии тела, не может совершаться непрерывно*. В частности, невозможен непрерывный переход от анизотропных тел к изотропным (например нет непрерывного перехода от кристалла к жидкости). При таком переходе всегда должна увеличиться степень симметрии, так как изотропное тело обладает наиболее высокой степенью симметрии.

Возможны два рода переходов, связанных с изменением симметрии тела. В одном из них при скачке от одного типа симметрии к другому скачком изменяется распределение вероятностей в решетке (в частности, может меняться и расположение узлов). Такими переходами являются переходы между двумя фазами, обладающими различными симметриями. В самой точке такого перехода (или, как мы будем говорить, *точке фазового перехода*) находятся в равновесии два тела, находящиеся в различных состояниях. Сюда относится, в частности, переход между анизотропной и изотропной фазами, т. е. переход между кристаллом и жидкостью или газом.

Поскольку при низких температурах все тела являются кристаллами, а при высоких — жидкостями или газами, то между кристаллами и жидкостями (или газами) всегда существуют точки фазового перехода. Соответственно этому все тела¹⁾ имеют тройную точку, в которой пересекаются линии фазового равновесия твердого тела, жидкости и газа (точка *O* на рис. 46). Линия равновесия жидкости и газа оканчивается в критической точке; линия равновесия твердого тела и газа оканчивается в начале координат, а линия равновесия твердого тела и

1) За исключением гелия (см. примечание на стр. 198).

жидкости уходит в бесконечность в сторону возрастания давления. Об этих последних линиях не имеют критической точки соответственно тому, что нет непрерывных переходов от кристалла к изотропной фазе. Кривая равновесия твердого тела и жидкости наклонена в ту или иную сторону, смотря по тому, расширяется тело при таком переходе или сжимается (это связано с зависимостью между $\frac{dp}{dT}$ вдоль кривой равновесия и изменением объема при фазовом переходе, определяемом формулой Клапейрона-Клаузиуса).

При фазовом переходе между двумя состояниями с различной симметрией изменение симметрии может быть связано с переходом от упорядоченного состояния к неупорядоченному (или обратно), но, вообще говоря, обычно не связано с изменением упорядоченности (например, переход между двумя упорядоченными кристаллами с различными симметриями).

Заметим, что в изотропном состоянии тело может находиться только в двух фазах (жидкость и газ). В анизотропных состояниях возможно, вообще говоря, много различных фаз (кристаллы с различными симметриями). Эти фазы называются модификациями.

Другим родом переходов являются такие, при которых хотя некоторые элементы симметрии и появляются или исчезают сразу, но при этом получается кристаллическая решетка, в которой распределение вероятностей вначале лишь слабо отличается от первоначального и лишь при дальнейшем изменении состояния постепенно все более отклоняется от него. Такого рода точки перехода носят название *точек Кюри* (Curie). Следует особенно подчеркнуть, что в таких точках симметрия меняется, как и всегда, сразу, т. е. решетка приобретает сразу другой тип симметрии; при этом, однако, распределение вероятностей при дальнейшем изменении состояния, начиная от точки перехода, меняется постепенно, все более отклоняясь от первоначального. Напомним, что, очевидно, уже при весьма незначительном изменении распределения вероятностей может измениться симметрия решетки. Можно иначе сказать, что в точке Кюри симметрия меняется прерывно, а распределения вероятностей, т. е. состояние тела, — непрерывно. В точках же фазового перехода меняются скачком как симметрия, так и распределение вероятностей. В то время как в точке фазового перехода находятся в равновесии тела в двух различных состояниях, в точке Кюри состояния тел с обеими симметриями совпадают.

Проиллюстрируем сказанное одним примером. Пусть, например, распределение вероятности нахождения атомов в решетке изображается на рис. 45 кривой 2. Если более низкие максимумы будут увеличиваться, то решетка будет иметь прежнюю симметрию, до тех пор пока все максимумы не сравняются. В тот момент, когда они сравняются (кривая 3), решетка сразу приобретет другую симметрию (причем, как легко сообразить, более высокую, нежели первоначальная), а скачка в распределении вероятностей не будет.

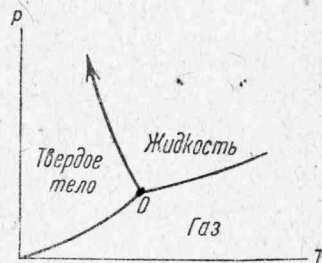


Рис. 46.

Точки Кюри встречаются обычно у переходов между упорядоченными и неупорядоченными состояниями. При повышении температуры меняется распределение вероятностей в решетке упорядоченного кристалла, пока, наконец, в точке Кюри кристалл не делается неупорядоченным.

Очевидно, что p , T и термодинамический потенциал Φ (которые вообще всегда равны для двух находящихся в равновесии состояний) непрерывны в точке Кюри. Непрерывны также и объем V и энергия E . Поэтому непрерывны и величины F , W , S . Отсюда видно, что при переходе в точке Кюри не происходит ни выделения, ни поглощения тепла.

Вторые же производные от термодинамических потенциалов имеют в точке Кюри скачок (см. ниже). Определим связь между скачками различных вторых производных в точке Кюри. Мы уже знаем, что объем и энтропия в точке Кюри непрерывны, т. е. их скачки ΔS и ΔV равны нулю:

$$\Delta S = 0, \quad \Delta V = 0. \quad (61,1)$$

Продифференцируем эти равенства по температуре вдоль кривой точек Кюри, т. е. считая давление функцией от температуры, определяемой этой кривой. Это дает

$$\left. \begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{dp}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T &= 0, \\ \frac{\Delta c_p}{T} - \frac{dp}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (61,2)$$

[так как $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$]. Эти два равенства связывают скачки в точке Кюри теплоемкости c_p , коэффициента термического расширения $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ и коэффициента сжатия $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$.

Дифференцируя вдоль кривой точек Кюри равенства $\Delta S = 0$ и $\Delta p = 0$, но выбрав в качестве независимых переменных температуру и объем, находим

$$\left. \begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= 0, \\ \frac{\Delta c_v}{T} + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (61,3)$$

Из равенств (61,2) и (61,3) находим скачки величин c_p , c_v , $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, выраженные через скачок величины $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \frac{dp}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \Delta c_p = - T \left(\frac{dp}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \\ \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v &= - \frac{dV}{dT} \Delta \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}, \quad \Delta c_v = T \left(\frac{dV}{dT} \right)^2 \Delta \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}. \end{aligned} \right\} \quad (61,4)$$

Поведение тел при переходе через точку Кюри удобно описывать, введя некоторую величину η , которая определяла бы степень отклонения распределения вероятностей в кристалле упорядоченном (т. е. с меньшей симметрией) от распределения в кристалле неупорядоченном (т. е. с более высокой симметрией). В неупорядоченном состоянии $\eta = 0$, а в упорядоченном имеет отличные от нуля положительные или отрицательные значения. Пример такой величины будет приведен ниже.

Термодинамический потенциал Φ можно выразить как функцию от p , T и η ; с одной стороны от точки Кюри (в неупорядоченном состоянии) $\eta = 0$, причем, для того чтобы это состояние было устойчивым, необходимо, чтобы при $\eta = 0$ Φ как функция от η имело минимум. Разложим $\Phi(p, T, \eta)$ вблизи точки Кюри в ряд по степеням η (вблизи точек Кюри η , очевидно, близко к нулю):

$$\Phi(p, T, \eta) = \Phi_0 + \Phi_1 \eta + \Phi_2 \eta^2 + \Phi_3 \eta^3 + \Phi_4 \eta^4 + \dots \quad (61,5)$$

Все величины Φ_0 , Φ_1 и т. д. являются функциями от p и T . В неупорядоченном состоянии $\Phi = \Phi_0$. Для того чтобы это соответствовало минимуму Φ , необходимо, чтобы $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} = 0$ и $\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right)_{\eta=0} > 0$. Это значит, что $\Phi_1(p, T) = 0$ должно быть везде с одной стороны точки Кюри, а значит, и вообще должно быть $\Phi_1(p, T) \equiv 0$. Это возможно тогда и только тогда, когда состояния с $\eta = 0$ и $\eta \neq 0$ отличаются своей симметрией. Кроме того, в неупорядоченном состоянии $\Phi_2 > 0$.

В упорядоченном состоянии должно быть $\Phi_2 < 0$, для того чтобы минимуму Φ , т. е. устойчивому состоянию, могли соответствовать не равные нулю значения η . В самой точке Кюри, следовательно, Φ_2 должно обратиться в нуль:

$$\Phi_{2c}(p, T) = 0. \quad (61,6)$$

Но для того чтобы и сама точка Кюри являлась устойчивым состоянием, т. е. чтобы и в ней Φ как функция от η имело минимум, необходимо, чтобы в точке Кюри обращался в нуль и коэффициент Φ_3 , а Φ_4 было положительно:

$$\Phi_{3c}(p, T) = 0, \quad \Phi_{4c} > 0. \quad (61,7)$$

Возможны два случая. Функция $\Phi_3(p, T)$ может быть везде тождественно равна нулю из соображений симметрии. Тогда для точки Кюри остается условие $\Phi_{2c} = 0$, т. е. в этом случае существует линия точек Кюри, и это условие определяет p и T как функцию друг от друга вдоль этой линии. Если же Φ_3 не равно тождественно нулю, то точки Кюри определяются из двух уравнений $\Phi_{2c} = 0$, $\Phi_{3c} = 0$. В этом случае, следовательно, точки Кюри являются изолированными точками. Можно показать, что для точек Кюри между неупорядоченными и упорядоченными телами (между кристаллами и жидкостью) может иметь место только этот второй случай.

Наиболее интересным является, конечно, случай, когда имеется линия точек Кюри; этот случай обычно и наблюдается, и его исследованием мы сейчас и займемся. Таким образом мы будем в дальнейшем предполагать, что $\Phi_3 \equiv 0$. Заметим, что это, в частности, всегда имеет место,

если состояния, отличающиеся только знаком у η , являются тождественными. Например в приведенном в § 60 (рис. 45) примере в качестве величины η можно взять разность между числом атомов, находящихся на тех местах, на которых они находились бы при полном упорядочении (узлы на кривой 1), и числом атомов, находящихся в новых узлах. В неупорядоченном кристалле, очевидно, $\eta = 0$. Изменение знака у η в этом примере означает лишь замену всех узлов одного типа всеми узлами другого типа, что, очевидно, ведет к совершенно тождественному состоянию.

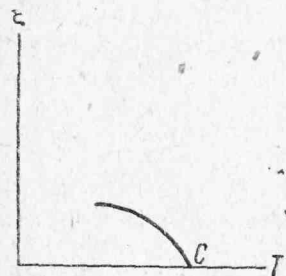


Рис. 47.

Мы можем теперь вместо величины η в качестве степени упорядоченности ввести всегда положительную величину $\xi = \eta^2$. Изменение ξ при переходе через точку Кюри изобразится кривой, приведенной на рис. 47 (точка С есть точка Кюри). Эта кривая изображает ξ как

функцию от T при заданном значении p . Вблизи точки Кюри разложение (61, 5) термодинамического потенциала примет теперь вид

$$\Phi(\xi, T, p) = \Phi_0(p, T) + \alpha(p, T)\xi + \frac{\beta(p, T)}{2}\xi^2 + \dots \quad (61, 8)$$

Соответствующая Φ_2 величина α в точке Кюри обращается в нуль:

$$\alpha_C(p, T) = 0, \quad (61, 9)$$

а соответствующая Φ_4 величина β вблизи точки Кюри положительна. Зависимость ξ от p и T вблизи точки Кюри определяется из того, что в упорядоченном состоянии Φ как функция от ξ должно иметь минимум, т. е. $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = 0$, откуда

$$\xi = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (61, 10)$$

Напомним, что в упорядоченном состоянии $\alpha < 0$, а в неупорядоченном $\alpha > 0$ (соответственно тому, что было сказано выше о Φ_2).

Определим теперь энтропию вблизи точки Кюри. Из (61, 8), пренебрегая высшими степенями ξ , непосредственно находим

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial \alpha}{\partial T} \xi, \quad (61, 11)$$

где S_0 — энтропия в неупорядоченном состоянии. Подставляя (61, 10), находим для энтропии упорядоченного состояния

$$S = S_0 + \frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial T}. \quad (61, 12)$$

Отсюда можно найти теплоемкость c_p в упорядоченном состоянии:

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c_{p_0} + \frac{T}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^2 - T \frac{\alpha}{\beta^2} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \frac{\partial \beta}{\partial T} + T \frac{\alpha}{\beta} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2},$$

где c_{p_0} — теплоемкость неупорядоченного состояния.

В самой точке Кюри $\alpha = 0$ [согласно (61, 9)] и потому

$$c_p^{(c)} = c_{p_0}^{(c)} + \frac{T}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^2. \quad (61, 13)$$

Таким образом скачок теплоемкости в точке Кюри равен $\frac{T}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^2$. Поскольку $\beta > 0$, теплоемкость увеличивается при переходе от неупорядоченного состояния к упорядоченному, т. е. от более к менее симметричному состоянию.

— § 62. λ-точка

Точки перехода между двумя фазами с различными симметриями лежат, как и для всяких двух фаз, на кривой равновесия фаз, например на диаграмме p, T . Эта линия может окончиться в некоторой (критической) точке. Но в начале предыдущего параграфа было отмечено, что между двумя состояниями с различной симметрией не может быть непрерывного перехода. Поэтому и над критической точкой не может быть непрерывного перехода между обеими фазами. Следовательно, кривая равновесия фаз в этом случае не может просто окончиться, а должна перейти в линию точек Кюри. Последняя тоже не может нигде окончиться и потому уходит в бесконечность или образует вместе с линиями фазовых переходов замкнутую кривую. Точки непрерывного перехода линии равновесия фаз в линию точек Кюри мы назовем λ-точками.

В § 61 мы видели, что в разложении Φ в ряд по степеням η вблизи точки Кюри

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 \eta + \Phi_2 \eta^2 + \Phi_3 \eta^3 + \Phi_4 \eta^4 + \Phi_5 \eta^5 + \Phi_6 \eta^6 + \dots \quad (62, 1)$$

коэффициент Φ_1 всегда равен нулю, а если точки Кюри образуют линию, то и Φ_3 тождественно равно нулю (этот случай мы, очевидно, и рассматриваем). Кроме того, на самой линии Кюри Φ_2 равно нулю, а Φ_4 положительно. Очевидно, что, и наоборот, точки, в которых эти условия выполнены, являются точками Кюри. Поэтому в точке, где линия Кюри кончается, т. е. в λ-точке,

$$\Phi_{2\lambda} = 0, \quad \Phi_{4\lambda} = 0. \quad (62, 2)$$

Но тогда, для того чтобы λ-точка соответствовала устойчивому состоянию, т. е. чтобы в ней Φ как функция от η имела минимум, необходимо, чтобы и $\Phi_{5\lambda} = 0$, а $\Phi_{6\lambda} > 0$. Это возможно только в том случае, когда Φ_5 тождественно обращается в нуль из соображений симметрии, так как в противном случае мы для λ-точки получаем три уравнения с двумя неизвестными p и T , которые, вообще говоря, не имеют решений. Заметим, что $\Phi_5 = 0$ в основном в тех случаях, когда состояния, отличающиеся знаком у η , являются тождественными.

Как и в предыдущем параграфе, мы можем теперь ввести величину $\xi = \eta^2$, и разложение $\Phi(p, T, \xi)$ приобретает вид

$$\Phi(p, T, \xi) = \Phi_0(p, T) + \alpha(p, T)\xi + \frac{\beta(p, T)}{2}\xi^2 + \frac{\gamma(p, T)}{6}\xi^3, \quad (62, 3)$$

где согласно предыдущему

$$\alpha_\lambda = 0, \quad \beta_\lambda = 0, \quad \gamma_\lambda > 0. \quad (62,4)$$

В упорядоченном состоянии ξ определяется, как и в § 61, из условия, что Φ имеет минимум, т. е. $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} > 0$, откуда

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \alpha + \beta \xi + \frac{\gamma \xi^2}{2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} = \beta + \gamma \xi > 0. \quad (62,5)$$

Отсюда находим ξ как функцию от p и T в виде

$$\xi = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma}}{\gamma}. \quad (62,6)$$

Мы выбираем знак плюс перед корнем для того, чтобы было выполнено второе условие (62, 5).

Зная Φ , можно вычислить энтропию

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - \xi \frac{\partial \alpha}{\partial T}$$

(пренебрегая высшими степенями ξ). Подставляя (62,6), находим для энтропии упорядоченного состояния

$$S = S_0 + \frac{\beta}{\gamma} \frac{\partial \alpha}{\partial T} - \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma}, \quad (62,7)$$

где S_0 , как и в § 61, есть энтропия неупорядоченного состояния.

Найдем теперь теплоемкость c_p вблизи λ -точки. Для этого заметим, что производная по температуре от последнего члена в (62,7) обращается в λ -точке в бесконечность, так как содержит $\sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma}$ в знаменателе, а α и β в λ -точке равны нулю. Производные же от первых двух членов остаются конечными; ими можно поэтому пренебречь. Для теплоемкости упорядоченного, т. е. менее симметричного, состояния вблизи λ -точки получается, таким образом, выражение

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^2}{\sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma}}. \quad (62,8)$$

Остальные выражения, получающиеся при дифференцировании третьего члена в (62,7), можно опустить, так как они обращаются в λ -точке в нуль вместе с α и β .

В (62,8) можно с достаточной точностью написать в числителе вместо T температуру T_λ в λ -точке.

Введем, кроме того, температуру T_0 , при которой $\beta^2 - 2\alpha\gamma = 0$ (при данном давлении). В λ -точке, очевидно, $T_0 = T_\lambda$, а вблизи нее T_0 близко к T_λ . Разложим подкоренное выражение в (62,8) в ряд по степеням $T - T_0$ и ограничимся членом первого порядка. Это дает

$$\beta^2 - 2\alpha\gamma = -2 \left(\gamma \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T=T_0} (T - T_0). \quad (62,9)$$

Членами, пропорциональными α и β , мы здесь опять пренебрегаем, так как вблизи λ -точки α и β близки к нулю. Окончательно находим

$$c_p = \sqrt{\frac{T_\lambda^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T=T_\lambda}^3}{2\gamma_\lambda (T_0 - T)}} = \frac{A}{\sqrt{T_0 - T}}, \quad (62,10)$$

где

$$A = \sqrt{\frac{T_\lambda^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T=T_\lambda}^3}{2\gamma_\lambda}}$$

[в (62,9) можно, конечно, взять значение коэффициента у $T - T_0$ при T_λ вместо T_0]. Таким образом в λ -точке теплоемкость в упорядоченном состоянии обращается в бесконечность как $(T_0 - T)^{-\frac{1}{2}}$.

Для состояний, лежащих на самой линии точек Кюри вблизи λ -точки, теплоемкость упорядоченного состояния можно определить непосредственно из (62,8). Поскольку в точке Кюри $\alpha = 0$, то

$$c_p^{(c)} = \frac{T_\lambda}{\beta} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^2 \quad (62,11)$$

(вместо температуры T можно с достаточной точностью писать T_λ). В λ -точке β равно нулю; вблизи нее β пропорционально расстоянию до λ -точки; в частности, оно пропорционально разности $p - p_\lambda$ давления в данной точке на кривой Кюри и давления в λ -точке.

Определим теперь теплоемкость в упорядоченном состоянии на линии точек фазовых переходов, опять-таки вблизи λ -точки. В точке фазового перехода (см. § 61) переход между упорядоченным и неупорядоченным состояниями совершается скачком. Другими словами, в такой точке находятся в равновесии упорядоченная и неупорядоченная фазы. Условием равновесия является равенство их термодинамических потенциалов Φ . Таким образом степень упорядоченности ξ упорядоченной фазы в точке фазового перехода определяется из условия

$$\Phi(\xi) = \Phi(0) \quad (62,12)$$

(в неупорядоченной фазе $\xi = 0$). Подставляя сюда выражение (62,3) для Φ , находим

$$\alpha + \frac{\beta \xi}{2} + \frac{\gamma \xi^2}{6} = 0.$$

Кроме того, в упорядоченной фазе должно быть выполнено условие (62,5), т. е.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \alpha + \beta \xi + \frac{\gamma \xi^2}{2} = 0.$$

Исключая из этих двух уравнений γ , находим

$$\xi = -\frac{4\alpha}{\beta}, \quad (62,13)$$

а подставляя это выражение в одно из уравнений, находим

$$8\alpha\gamma = 3\beta^3. \quad (62,14)$$

Последнее равенство определяет зависимость p от T вдоль кривой равновесия фаз.

Теплоемкость упорядоченной фазы на кривой фазовых переходов вблизи λ -точки определяется теперь просто подстановкой (62,14) в (62,8), что дает

$$c_p^{(\Phi)} = \frac{2T_\lambda}{|\beta|} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^2. \quad (62,15)$$

Сравнивая с (62,11), мы видим, что на кривой фазовых переходов теплоемкость вдвое больше, чем на линии точек Кюри на том же расстоянии от λ -точки.

Можно еще определить теплоту перехода из упорядоченной фазы в неупорядоченную в точке фазового перехода вблизи λ -точки. Эта теплота равна

$$q = T_\lambda (S - S_0) = T_\lambda \frac{4\alpha}{\beta} \frac{\partial \alpha}{\partial T} = T_\lambda \frac{3\beta}{2\gamma} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \quad (62,16)$$

[S определяется из (61,11), причем ξ берется из (62,13) и (62,14)]. Перемножая q и теплоемкость $c_p^{(\Phi)}$ упорядоченной фазы на кривой равновесия фаз [формула (62,15)], находим

$$qc_p^{(\Phi)} = T_\lambda^2 \frac{3}{\gamma} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)^3 = 6A^2,$$

где A — коэффициент, стоящий в формуле (62,10). Вблизи λ -точки β пропорционально, как уже отмечалось, разности $p - p_\lambda$; поэтому и q пропорционально этой разности.

Покажем, наконец, что кривая равновесия фаз переходит в кривую точек Кюри непрерывно (без излома), т. е. что производная $\frac{dT}{dp}$ вдоль кривой не имеет в λ -точке скачка. На кривой точек Кюри зависимость между p и T определяется из того, что величина α равна нулю. Поэтому $\frac{dT}{dp}$ определяется здесь из условия $d\alpha = 0$. На кривой равновесия фаз зависимость p и T определяется из (62,14), а $\frac{dT}{dp}$ поэтому — из уравнения

$$4\gamma d\alpha + 4\alpha d\gamma - 3\beta d\beta = 0.$$

Но в λ -точке $\alpha = \beta = 0$, и это условие превращается в $d\alpha = 0$, т. е. совпадает с условием для определения $\frac{dT}{dp}$ на кривой точек Кюри в λ -точке. Следовательно, $\frac{dT}{dp}$ в λ -точке не имеет скачка. Можно показать, что $\frac{d^2T}{dp^2}$ в λ -точке имеет скачок.

В λ -точке c_p имеет, как было показано, бесконечный скачок. Из формул (61,4) видно, что и $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ для упорядоченной фазы делаются в λ -точке бесконечными. Что же касается c_p и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, то они не обращаются в бесконечность, а испытывают только конечный скачок, так как $\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$ имеет конечный скачок.

§ 63. Упорядоченные твердые растворы

Рассмотрим твердый кристалл, состоящий из двух веществ, т. е. представляющий собой, как говорят, твердый раствор. Свойства симметрии такого кристалла определяются расположением узлов в его решетке и, кроме того, взаимным расположением частиц различных родов в этих узлах. Предположим, что частицы одного и другого рода расположены в решетке в полном беспорядке. Другими словами, вероятности нахождения в каждом узле частицы первого или второго рода одинаковы, т. е. все узлы эквивалентны друг другу (в этом случае твердый раствор является неупорядоченным кристаллом). Тогда размеры элементарной ячейки решетки кристалла будут определяться расстояниями между двумя ближайшими узлами решетки.

Если частицы обоих родов расположены в решетке в определенном порядке друг относительно друга, то твердый раствор вполне упорядочен. Элементарная ячейка определяется в этом случае расстояниями не между двумя ближайшими узлами решетки, а между двумя ближайшими одинаковыми частицами, одинаково расположенными относительно других частиц. Как и должно быть, вполне упорядоченный кристалл обладает симметрией в указанном в § 60 смысле более низкой, чем неупорядоченный. Действительно, решетка неупорядоченного кристалла совмещается сама с собой при ее сдвиге вдоль какого-нибудь ребра на расстояние, равное любому кратному расстояния между двумя соседними узлами. Решетка же вполне упорядоченного кристалла совмещается сама с собой лишь при некоторых из этих преобразований, а именно при тех, которые сдвигают решетку на расстояние, кратное ее периоду, т. е. размеру элементарной ячейки, равному в этом случае, вообще говоря, нескольким расстояниям между соседними узлами.

Таким образом в решетке смешанного кристалла все узлы можно разделить на две группы, а именно узлы, в которых при полном упорядочении находятся частицы одного и другого рода. Обозначим число узлов в этих двух группах через n_1 и n_2 . Полное число узлов в кристалле есть $n = n_1 + n_2$.

Очевидно, что вполне упорядоченный твердый раствор возможен только при определенном числе частиц одного и другого рода. А именно, эти числа, которые мы будем обозначать посредством N_1 и N_2 , должны быть равны соответственно n_1 и n_2 . Поэтому такой раствор можно рассматривать как химическое соединение.

В общем случае упорядоченного твердого раствора числа N_1 и N_2 частиц обоих родов можно выразить через n_1 и n_2 и числа узлов, на которых находятся чужие частицы, т. е. частицы не того рода, которые должны были бы находиться на этих местах при полной упорядоченности. Обозначим посредством l_1 и l_2 числа частиц первого и второго родов, находящихся на чужих местах, т. е. местах частиц, соответственно, второго и первого родов. Тогда

$$N_1 = n_1 - l_2 + l_1, \quad N_2 = n_2 - l_1 + l_2. \quad (63,1)$$

Полное число N частиц, очевидно, равно полному числу узлов в кристалле:

$$N = N_1 + N_2 = n_1 + n_2 = n. \quad (63,2)$$

Введем, кроме того, концентрацию c твердого раствора как отношение числа частиц первого рода к полному числу частиц:

$$c = \frac{N_1}{N}. \quad (63,3)$$

Концентрация вполне упорядоченного раствора равна, очевидно,

$$c_0 = \frac{n_1}{n} = \frac{n_1}{N}. \quad (63,4)$$

Подставляя в (63,3) выражение (63,1) для N_1 , получим

$$N(c - c_0) = l_1 - l_2. \quad (63,5)$$

Концентрация c раствора равна c_0 всегда, когда $l_1 = l_2$; в частности, во вполне упорядоченном растворе $l_1 = l_2 = 0$. Если ввести „концентрации“ λ_1 и λ_2 частиц, находящихся не на своих местах,

$$\lambda_1 = \frac{l_1}{n} = \frac{l_1}{N}, \quad \lambda_2 = \frac{l_2}{n} = \frac{l_2}{N}, \quad (63,6)$$

то (63,5) переписывается в виде

$$c - c_0 = \lambda_1 - \lambda_2. \quad (63,7)$$

Предположим, что одна частица первого рода, занимавшая чужое место, обменялась местами с частицей второго рода, занимавшей первоначально тоже чужое место. При этом числа l_1 и l_2 уменьшатся на единицу. Будем рассматривать весь кристалл как „раствор“ частиц, находящихся на чужих местах в „растворителе“, т. е. частицах, находящихся на своих местах. l_1 и l_2 будут тогда числами „растворенных“ частиц, а λ_1 и λ_2 — концентрациями „раствора“. Обмен местами между частицами разного рода, находящимися на чужих местах, можно тогда рассматривать согласно предыдущему как „химическую реакцию“ между „растворенными веществами“ с образованием „растворителя“.

Если λ_1 и λ_2 малы, т. е. расположение частиц слабо отличается от полного упорядочения, то к этой „реакции“ можно применить закон действующих масс, выведенный для слабых растворов [см. (58,6)]. Другими словами, λ_1 и λ_2 в состоянии равновесия при данных p и T должны удовлетворять равенству

$$\lambda_1 \lambda_2 = K, \quad (63,8)$$

где K — постоянная, зависящая от давления и температуры. Концентрация образующегося при реакции „растворителя“ близка к единице; поэтому мы не пишем ее в уравнении действующих масс.

Если $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_0$, то, как мы уже знаем, концентрация твердого раствора равна c_0 , т. е. концентрации вполне упорядоченного раствора. Поэтому можно написать $K = \lambda_0^2$, где λ_0 — концентрация частиц, находящихся на чужих местах в твердом растворе с концентрацией c_0 , т. е. в химическом соединении обеих компонент (мы уже упоминали, что раствор с концентрацией c_0 можно рассматривать как химическое соединение). Формулу (63,8) мы перепишем теперь в виде

$$\lambda_1 \lambda_2 = \lambda_0^2. \quad (63,9)$$

Из (64,7) и (64,9) можно определить λ_1 и λ_2 :

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}}{2}, \\ \lambda_2 &= \frac{-(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (63,10)$$

Эти формулы определяют концентрации частиц, находящихся на чужих местах в почти вполне упорядоченном твердом растворе с данной концентрацией c .

При концентрациях твердого раствора таких, что $c - c_0$ велико по сравнению с λ_0 , формулы (63,10) можно приближенно написать в виде

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= c - c_0, \\ \lambda_2 &= \frac{\lambda_0^2}{c - c_0}. \end{aligned} \right\} \quad (63,11)$$

Если состав кристалла не соответствует концентрации c_0 , то он не может быть вполне упорядоченным. Но, с другой стороны (см. § 60), при абсолютном нуле он должен сделаться вполне упорядоченным, так как атомы должны быть расположены во вполне определенном порядке. Поэтому при достаточном понижении температуры кристалл должен распасться на две вполне упорядоченные различные фазы.

Определим еще степень упорядоченности η (см. § 61) для кристаллов рассматриваемого типа. В качестве этой величины можно взять отношение разности между числом атомов на чужих местах и числом атомов на своих местах к полному числу атомов. Первое из этих чисел в нашем случае равно $l_1 + l_2$, а второе $N - l_1 - l_2$. Таким образом

$$\eta = \frac{N - 2(l_1 + l_2)}{N} = 1 - 2(\lambda_1 + \lambda_2). \quad (63,12)$$

Для почти вполне упорядоченного кристалла [подставляя (63,10)],

$$\eta = 1 - 2\sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}. \quad (63,13)$$

ГЛАВА XII

ПОВЕРХНОСТИ

§ 64. Поверхностное натяжение

Всякие две фазы отделены друг от друга поверхностью их соприкосновения. Наличие поверхности обуславливает ряд эффектов. Эти эффекты, однако, значительно меньше, чем эффекты объемные, так как при увеличении размеров тела поверхность растет гораздо медленнее, чем объем. На этом основании мы в предыдущем везде пренебрегали свойствами поверхности раздела между фазами, которые были несущественны для объемных свойств тел. В ряде явлений, однако, основную роль играют именно свойства поверхности раздела. Заметим, что в дей-

ствительности, конечно, соприкасающиеся фазы разделены узким переходным слоем, который вследствие его весьма малой ширины можно рассматривать как поверхность.

Мы будем рассматривать пока поверхность раздела между двумя фазами одного и того же вещества. Для системы из двух таких фаз мы писали термодинамическое тождество в виде (при заданном объеме V всей системы) $dE = TdS + \mu dN$, где E , S , N — энергия, энтропия и число частиц всей системы, т. е. обеих фаз вместе (температуры и химические потенциалы обеих фаз одинаковы; поэтому можно писать термодинамическое тождество для всей системы сразу). Если учитывать также и наличие поверхности раздела обеих фаз, т. е. тот факт, что при различных процессах может меняться площадь ξ поверхности, к термодинамическому тождеству надо прибавить член, пропорциональный изменению $d\xi$ поверхности ξ :

$$dE = TdS + \mu dN + \alpha d\xi. \quad (64,1)$$

Очевидно, что $\alpha d\xi$ есть работа обратимого изменения поверхности:

$$dR = \alpha d\xi. \quad (64,2)$$

Величина α называется *коэффициентом поверхностного натяжения*. Заметим, что о величине α можно говорить только тогда, когда имеется поверхность раздела между фазами, т. е. когда две фазы находятся в равновесии друг с другом. Другими словами, коэффициент поверхностного натяжения α имеет смысл только на кривой равновесия фаз, определяющей зависимость, например, p от T при равновесии двух фаз. Поэтому α есть функция только от одной (любой) из термодинамических величин, характеризующих систему, например, от p или T .

Можно по аналогии с давлением показать, что на всякий элемент длины dl на поверхности раздела фаз действует сила, равная αdl и направленная по нормали к элементу dl и по касательной к поверхности. Другими словами, α есть *сила, действующая на единицу длины на поверхности*.

Для характеристики состояния системы, состоящей из двух соприкасающихся фаз, теперь уже нельзя пользоваться давлением. Действительно, при определении давления как, например, производной от энергии по объему мы пренебрегли зависимостью энергии от поверхности. Поскольку же это пренебрежение как раз того же порядка, как интересующие нас теперь эффекты, то, следовательно, нельзя пользоваться давлением в качестве величины, определяющей состояние системы. В следующем параграфе этот вопрос будет рассмотрен подробно; в частности будет показано, что давления обеих фаз могут быть различными, если учесть наличие поверхности раздела.

Поэтому мы будем пользоваться для описания системы объемом и двумя величинами, имеющими одинаковое значение в обеих фазах, т. е. температурой и химическим потенциалом. Кроме того, поверхность раздела характеризуется ее площадью ξ . При выбранных таким образом переменных надо пользоваться потенциалом Ω , так как он является термодинамическим потенциалом по отношению к независимым переменным V , T , μ (см. § 39).

Термодинамическое тождество для Ω можно [см. (39,8)] написать в виде

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu + \alpha d\xi. \quad (64,3)$$

Как и dE , мы пишем $d\Omega$ при постоянном объеме всей системы.

Для системы, состоящей из двух соприкасающихся фаз, потенциал Ω можно написать в виде суммы двух членов, из которых один — объемный — есть потенциал без учета поверхности (мы обозначим его Ω_0). Иначе говоря, Ω_0 есть потенциал Ω при $\xi = 0$. Другой же член Ω' учитывает свойства поверхности. Легко видеть, что вследствие аддитивности Ω этот последний член должен быть пропорционален ξ . С другой же стороны, должно иметь место (64,3); поэтому $\Omega' = \alpha\xi$. Таким образом

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega' = \Omega_0 + \alpha\xi. \quad (64,4)$$

В § 39 было указано, что потенциал Ω стремится к минимуму (в процессах, происходящих при постоянных V , T , μ). Если бы α было отрицательно, то поверхность ξ раздела двух фаз стремилась бы поэтому неограниченно возрастать, т. е. фаз вообще не существовало бы, так как они смешались бы. Следовательно, коэффициент поверхностного натяжения всегда положителен. Из того, что Ω стремится к минимуму, следует далее, что поверхность раздела фаз ξ стремится принять наименьшее возможное при данном объеме обеих фаз значение. Поэтому, если например, одна фаза погружена в другую, то она примет форму шара так как шар имеет наименьшую при данном объеме поверхность (это относится, конечно, только к жидкостям и газам). Следует, однако иметь в виду, что все это относится к случаю, когда Ω_0 зависит только от объема фаз, но не от их формы. Это имеет место всегда, когда система не находится ни в каком внешнем поле или если влиянием поля можно пренебречь (например, если объем одной из фаз весьма мал). Если же система находится в поле (например в гравитационном), то поверхность ξ принимает такое значение, чтобы сумма $\Omega_0 + \alpha\xi$ была минимальна.

В точке, где обе фазы делаются тождественными, т. е. в критической точке, поверхность раздела фаз перестает существовать и α должен обратиться в нуль. Анализ строения поверхности вблизи критической точки показывает, что вблизи критической точки α пропорционален кубу корня из разности между критической температурой и данной:

$$\alpha \sim (T_{kr} - T)^{\frac{3}{2}}. \quad (64,5)$$

К поверхности раздела между жидкостью и паром можно применить качественно закон соответственных состояний (§ 44), который был выведен именно для жидкости и газа и их взаимных переходов. В применении к поверхностному натяжению он ведет к тому, что α должно быть равно величине, имеющей размерность $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$, составленной из критической температуры и давления и помноженной на функцию от безразмерной величины $\frac{T}{T_{kr}}$:

$$\alpha = \sqrt[3]{kT_{kr} p_{kr}^2} f\left(\frac{T}{T_{kr}}\right). \quad (64,6)$$

Как и Ω , энтропию S всей системы можно написать в виде суммы объемной части S_0 (или, иначе, энтропии при $\xi = 0$) и поверхностной. Помня, что $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}$ и $\mathcal{Q}' = \alpha \xi$, получаем

$$S' = -\left(\frac{\partial \mathcal{Q}'}{\partial T}\right)_{\xi} = -\xi \frac{d\alpha}{dT}. \quad (64,4)$$

Мы пишем полную производную $\frac{d\alpha}{dT}$, так как α есть функция только от одной переменной.

То же самое мы сделаем с энергией системы, т. е. напишем и в виде $E = E_0 + E'$. Поскольку $E = \Omega + N\mu + TS$ [см. (39,7)], то, принимая во внимание, что $N' = 0$ — поскольку мы рассматриваем влияние поверхности на термодинамические величины при постоянном количестве вещества,

$$E' = \mathcal{Q}' + TS' = \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT}\right) \xi. \quad (64,8)$$

Работа, которую надо произвести для того, чтобы обратимо изменить величину поверхности от ξ_1 до ξ_2 (при постоянной температуре) равна изменению Ω , т. е.

$$R = \Omega_2 - \Omega_1 = \alpha (\xi_2 - \xi_1).$$

Тот же результат получается и непосредственно интегрированием (64,2) так как при этом α постоянно.

Поглощающееся при этом же процессе тепло равно

$$Q = T(S_2 - S_1) = -T \frac{d\alpha}{dT} (\xi_2 - \xi_1).$$

Сумма $Q + R$ равна, как и должно быть, изменению $E_2 - E_1$ энергии.

Отметим еще следующее обстоятельство. Если одна из фаз является анизотропным телом, т. е. кристаллом, то поверхностное натяжение на различных гранях кристалла, вообще говоря, различно. Наконец, если обе фазы изотропны, то поверхность их раздела может быть все же анизотропной (такие случаи, повидимому, действительно наблюдаются). Тогда система может иметь точки перехода, при которых обе фазы остаются изотропными, а поверхность их раздела превращается из анизотропной в изотропную.

§ 65. Поверхностное давление

Когда в § 41 доказывалось, что давления находящихся в равновесии фаз одинаковы, то при этом, как и во всех других местах, пренебрегалось всеми поверхностными эффектами. Если же учесть тот факт, что при смещении границы между двумя фазами величина поверхности раздела между ними может измениться, то давления в обеих фазах уже не должны быть обязательно равны друг другу. Условием равновесия фаз является тогда равенство их химических потенциалов и температур, но не давлений. Разность между этими двумя давлениями называют *поверхностным давлением*.

Пусть давления и объемы обеих фаз будут соответственно p_1, V_1, p_2, V_2 . Тогда „объемная“ часть Ω_0 потенциала Ω для всей системы из двух фаз (см. § 64) будет равна $-p_1 V_1 - p_2 V_2$, поскольку для каждой из фаз потенциал Ω равен, соответственно, $-p_1 V_1$ и $-p_2 V_2$ [см. формулу (39,11)]. Подставляя это в (64,4), находим

$$\Omega = -p_1 V_1 - p_2 V_2 + \alpha \xi. \quad (65,1)$$

Потенциал Ω стремится к минимуму при процессах, происходящих при постоянных объеме, температуре и химическом потенциале. В случае системы, состоящей из двух соприкасающихся фаз, это значит, что Ω стремится к минимуму при переходе вещества из одной фазы в другую так, что общий объем $V_1 + V_2$, а также T и μ остаются неизменными. В равновесии, следовательно, Ω имеет минимум по отношению к таким процессам, т. е. $d\Omega = 0$ при дополнительных условиях: $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ и $V_1 + V_2 = \text{const}$, т. е. $dV_1 + dV_2 = 0$.

Дифференциал $d\Omega$ можно найти из выражения (65,1) для Ω . При этом надо иметь в виду, что p_1 и p_2 — давления двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом, т. е. удовлетворяют уравнениям $\mu_1(p_1, T) = \mu_2(p_2, T) = \mu$, где μ — общее значение обоих химических потенциалов. Поэтому p_1 и p_2 можно рассматривать как функции от T и μ . Но мы ищем условие минимума Ω при постоянных T и μ ; следовательно, при дифференцировании Ω надо p_1 и p_2 , а также α считать постоянными. Мы находим таким образом

$$d\Omega = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \alpha d\xi = 0.$$

Но поскольку и полный объем должен быть постоянным, т. е. $dV_1 = -dV_2$

$$d\Omega = -dV_1 (p_1 - p_2) + \alpha d\xi = 0 \quad (65,2)$$

то

$$p_1 - p_2 = \alpha \frac{d\xi}{dV_1}. \quad (65,3)$$

или

В дифференциальной геометрии показывается, что производная

$$\frac{d\xi}{dV_1} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}, \quad (65,4)$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности раздела в данной точке. Заметим, что r_1 и r_2 должны в этой формуле считаться положительными, когда они направлены внутрь первой фазы. Если бы мы искали производную $\frac{d\xi}{dV_2}$, то и знаки r_1 и r_2 надо было бы соответственно брать положительными, когда они направлены внутрь второй фазы.

Подставляя (65,4) в (65,3), находим

$$p_1 - p_2 = \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (65,5)$$

Эта формула определяет разность давлений в обеих фазах в любой точке поверхности раздела между ними. В случае, когда поверхность раздела плоская, т. е. r_1 и r_2 бесконечны, давления в обеих фазах одинаковы.

Если одна из фаз, например первая, представляет собой шар, погруженный во вторую фазу, то поверхность раздела есть сферическая поверхность и ее главные радиусы кривизны равны друг другу и имеют во всех точках одинаковое значение (равное радиусу r шара). Формула (65,5) приобретает тогда вид

$$p_1 - p_2 = \frac{2\alpha}{r}. \quad (65,6)$$

Эта формула может быть выведена и непосредственно из (65,3), если заметить, что в этом случае $\delta = 4\pi r^2$, $V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$ и потому $d\delta = 8\pi r dr$, $dV_1 = 4\pi r^2 dr$, так что

$$\frac{d\delta}{dV_1} = \frac{2}{r}.$$

Формулы (65,5) и (65,6) определяют лишь разность давлений в обеих фазах: вычислим теперь каждое из этих давлений в отдельности. Если бы поверхность раздела между фазами была плоская, то, как уже отмечалось, давления обеих фаз были бы равны друг другу. Обозначим их общее значение в этом случае посредством p_0 и введем величины $\delta p_1 = p_1 - p_0$, $\delta p_2 = p_2 - p_0$, т. е. изменения давлений обеих фаз благодаря искривленности поверхности раздела. При этом давления p_1 и p_2 берутся, конечно, для той же температуры, что и p_0 , т. е. рассматривается изменение давления при искривлении поверхности при постоянной температуре.

Пусть μ_1 и μ_2 — химические потенциалы обеих фаз. Поскольку фазы находятся в равновесии друг с другом, то $\mu_1 = \mu_2$ при любой форме поверхности раздела. Дифференцируя это равенство по кривизне поверхности при постоянной температуре, находим

$$v_1 \delta p_1 - v_2 \delta p_2 = 0. \quad (65,7)$$

При этом изменения давления δp_1 и δp_2 предполагаются малыми (что справедливо благодаря незначительности поверхностных эффектов); v_1 и v_2 — объемы, приходящиеся на одну частицу первой и второй фаз (т. е. объемы V_1 и V_2 , деленные на число частиц соответственно первой и второй фаз). Равенство (65,7) следует из выражения для дифференциала термодинамического потенциала $d\Phi = -SdT + Vdp$, если его разделить на число частиц.

Присоединяя к (65,7) равенство (65,5), которое можно написать в виде

$$\delta p_1 - \delta p_2 = \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

определяем δp_1 и δp_2 :

$$\left. \begin{aligned} \delta p_1 &= \frac{v_2}{v_2 - v_1} \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \\ \delta p_2 &= \frac{v_1}{v_2 - v_1} \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (65,8)$$

Рассмотрим более подробно случай, когда одна из фаз (вторая) газобразна, а другая является жидкостью и имеет шарообразную форму (шар). Поскольку объем газа всегда значительно больше объема жидкости (с тем же числом частиц), то в формулах (65,8) мы можем пренебречь v_1 по сравнению с v_2 . Полагая также $r_1 = r_2 = r$, находим

$$\delta p_1 = \frac{2\alpha}{r}, \quad \delta p_2 = \frac{2v_1 \alpha}{v_2 r}. \quad (65,9)$$

Используя формулой Клапейрона $v_2 = \frac{kT}{p_2}$, т. е. считая пар идеальным газом, находим для его давления

$$\frac{\delta p_2}{p_0} = \frac{2v_1 \alpha}{rkT} \quad (65,10)$$

можно приближенно заменить на p_0 . Давление p_2 пара над жидкостью, таким образом, уменьшается с увеличением радиуса капли; наименьшее значение оно имеет для плоской поверхности ($r = \infty$).

Вместо того чтобы рассматривать разности δp_1 и δp_2 давлений при плоской и искривленной поверхностях для одинаковой температуры, можно ввести разности $\delta T_1 = T_1 - T_0$, $\delta T_2 = T_2 - T_0$, где T_0 — температура обеих фаз, находящаяся при некотором давлении в равновесии с плоской поверхностью раздела, а T_1 и T_2 — температуры первой и второй фаз, когда они обладают тем же давлением при искривленной поверхности раздела.

Пусть, например, на рис. 48 верхняя линия есть кривая равновесия фаз при плоской поверхности раздела; каждая точка ее определяет давление p_0 и температуру T_0 обеих фаз, находящихся в равновесии. Если поверхность раздела искривлена, то давления обеих фаз различны и состояния их изображаются точками на двух кривых. Пусть на рис. 48 обе нижние кривые изображают состояния, соответствующие, первой и второй фаз. Тогда изображенные пунктиром отрезки определяют разность δp_1 , δp_2 , δT_1 , δT_2 . Заметим, что точки A и B изображают фазы, находящиеся в равновесии друг с другом. Точки же C и D не соответствуют находящимся в равновесии фазам. Считая все величины δp_1 , δT_1 и т. д. малыми, мы можем выражать их друг через друга с помощью формулы Клапейрона-Клаузиуса (42,3). При этом надо изменить знак в этой формуле. Последнее видно, например, из рис. 48; $\frac{dp}{dT}$ вдоль кривых на рис. 48 положительно, а δT_1 и δp_1 (или δT_2 и δp_2) имеют противоположные знаки. Таким образом

$$\delta p_1 = \frac{q}{T_0(v_1 - v_2)} \delta T_1, \quad \delta p_2 = \frac{q}{T_0(v_1 - v_2)} \delta T_2, \quad (65,11)$$

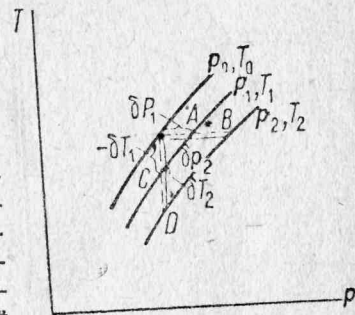


Рис. 48.

где q — теплота перехода из первой фазы во вторую, отнесенная к одной частице. Подставляя эти формулы в (65,8), находим

$$\left. \begin{aligned} \delta T_1 &= -\frac{v_2 T_0}{q} \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \\ \delta T_2 &= -\frac{v_1 T_0}{q} \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \end{aligned} \right\} (65,1)$$

§ 66. Образование зародышей

Если вещество находится в метастабильном состоянии (см. § 29 и 41) то оно рано или поздно перейдет из этого состояния в другое — устойчивое. Например, переохлажденный пар с течением времени конденсируется в жидкость; переохлажденная жидкость переходит в твердое тело; перегретая жидкость превращается в пар. Этот переход совершается следующим образом. В однородной фазе образуются благодаря флуктуациям небольшие количества другой фазы (например в паре образуются капельки жидкости). Если бы первая фаза была устойчива, то эти образования были бы неустойчивы и с течением времени вновь исчезали. Если же основная фаза метастабильна, то при достаточной величине образовавшихся благодаря флуктуациям скоплений другой фазы эта другая фаза более устойчива, чем первоначальная. В таких случаях эти скопления второй фазы не исчезают со временем, а наоборот, продолжают расти, делаясь как бы центрами перехода метастабильной фазы в устойчивую. Например, образовавшиеся в переохлажденном паре капельки жидкости, если они достаточно велики, делаются центрами конденсации пара.

Таким образом для всякой метастабильной фазы существует некоторый минимальный размер, которым должно обладать образовавшееся внутри нее вследствие флуктуации скопление другой фазы, для того чтобы эта другая фаза оказалась устойчивей первоначальной. При меньших размерах основная фаза остается все же устойчивей этих флуктуаций, так что последние вновь исчезают. Такие скопления, обладающие указанным минимальным размером, называются „зародышами“ образующейся фазы.

Поскольку для размеров, меньших и больших, чем размеры зародыша, устойчива одна или другая фаза, то сам зародыш находится в неустойчивом равновесии с первоначальной фазой. Образовавшиеся скопления, размеры которых хотя бы немного больше размеров зародыша, продолжают, следовательно, расти, пока метастабильная фаза не перейдет целиком в устойчивую.

При равновесии имеем согласно (65,6) $p' - p = \frac{2\alpha}{r}$, откуда радиус зародыша

$$r = \frac{2\alpha}{p' - p} \quad (66,1)$$

(штрихованные величины относятся к зародышу, а без штриха — к основной, метастабильной, фазе).

Зародыш можно считать шарообразным, так как поверхность раздела фаз стремится к минимуму, а благодаря очень малым размерам зародыша влияние поля тяжести не существенно (см. § 64). Все это не относится, конечно, к зародышам кристаллов.

Вычислим теперь вероятность образования зародыша. Другими словами, надо найти вероятность флуктуации, при которой в метастабильной фазе образуется шарообразное скопление другой фазы с радиусом, определяемым из (66,1). Согласно формуле (34,1) вероятность такой флуктуации пропорциональна $\exp\left(-\frac{R}{kT}\right)$, где R — минимальная работа, которую необходимо произвести для образования зародыша, а T — температура „среды“, т. е. в данном случае метастабильной фазы. Эта же температура является температурой зародыша.

Поскольку температура и химический потенциал зародыша равны значениям этих величин для среды, то минимальная работа, необходимая для образования зародыша, равна разности потенциалов Ω после и до образования. До образования зародыша объем метастабильной фазы был равен $V + V'$, а ее потенциал $\Omega = -p(V + V')$. После образования зародыша потенциал Ω для всей системы делается равным, $-pV - p'V' + \alpha s$. Поэтому изменение Ω , т. е. работа R , равно

$$R = -(p' - p)V' + \alpha s. \quad (66,2)$$

Поскольку зародыш имеет шарообразную форму, то его объем и поверхность равны $V' = \frac{4}{3}\pi r^3$, $s = 4\pi r^2$. Подставляя это в (66,2) и заменяя r его выражением из (66,1), находим

$$R = \frac{16\pi\alpha^3}{3(p' - p)^2}. \quad (66,3)$$

Таким образом вероятность w образования зародыша

$$w \sim \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3}{3kT(p' - p)^2}\right). \quad (66,4)$$

Обозначим, как и в предыдущем параграфе, посредством p_0 давление обеих фаз при данной температуре, когда поверхность их соприкосновения плоская, и введем обозначения $p - p_0 = \delta p$, $p' - p_0 = \delta p'$. Если основная фаза лишь слабо перегрета или переохлаждена, то δp и $\delta p'$ малы, и согласно (65,7)

$$v' \delta p' - v \delta p = 0, \quad (66,5)$$

где v' и v — объемы зародыша и метастабильной фазы, отнесенные к одной частице.

В формуле (66,4) можно написать $\delta p' - \delta p$ вместо $p' - p$. Выражая $\delta p'$ через δp из (66,5) и подставляя в (66,4), находим вероятность образования зародыша в слабо перегретой или переохлажденной фазе:

$$w \sim \exp\left(-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3kT(v - v')^2 \delta p^2}\right). \quad (66,6)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи этой формулы. Пусть, например, метастабильной фазой является перегретая жидкость, в которой

образуются зародыши газообразной фазы, т. е. пузырьки пара. Поскольку объем пара больше объема жидкости (с тем же числом частиц), то в (66,6) можно пренебречь v по сравнению с v' , и мы находим

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{16\pi a^3}{3kT \delta p^2}\right). \quad (66,7)$$

Для образования зародышей (капелек) жидкости в переохлажденной паре можно в (66,6) пренебречь v' по сравнению с v (в разности $v - v'$), а для v воспользоваться формулой Клапейрона, т. е. подставить $v = \frac{kT}{p} \approx \frac{kT}{p_0}$. Это дает

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{16\pi a^3 v'^2 p_0^2}{3(kT)^3 \delta p^2}\right). \quad (66,8)$$

Если $\frac{\delta p}{p}$ не мало, то формулой (66,8) нельзя пользоваться, так как объем пара сильно меняется с давлением, и сделанные приближения будут недействительны. Воспользуемся тогда общей формулой (66,4). Для определения $p' - p$ заметим, что p' и p удовлетворяют уравнению $\mu'(p', T) = \mu(p, T)$. Общее же давление p_0 пара и жидкости при плоской поверхности раздела определяется из соотношения $\mu'(p_0, T) = \mu(p_0, T)$. Вычитая это равенство почленно из предыдущего, находим

$$\mu'(p', T) - \mu'(p_0, T) = \mu(p, T) - \mu(p_0, T).$$

Для жидкости вследствие ее малой сжимаемости влияние изменения давления $p' - p_0$ незначительно; поэтому можно левую часть этого равенства разложить в ряд, т. е. написать $v' \delta p'$. Химический же потенциал пара $\mu = kT \ln p + \chi(T)$; подставляя это выражение в полученное равенство, находим

$$\delta p' = \frac{kT}{v'} \ln \frac{p}{p_0}.$$

Из (66,5) легко убедиться, что в рассматриваемом случае $\delta p' \gg \delta p$. Поэтому

$$p' - p = \frac{kT}{v'} \ln \frac{p}{p_0}.$$

Подставляя это выражение в (66,4), находим окончательно

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{16\pi a^3 v'^2}{3(kT)^3 \ln^2 \frac{p}{p_0}}\right). \quad (66,9)$$

При малых отношениях $\frac{\delta p}{p_0}$ эта формула вновь переходит в (66,8).

Наконец в формуле (66,6) вместо δp можно ввести разность $\delta T = T - T_0$ температуры T метастабильной фазы (в равновесии с которой находится зародыш) и температуры T_0 равновесия обеих фаз при плоской поверхности раздела (δT определяет, следовательно, переохлаждение метастабильной фазы). Как и в предыдущем параграфе [формула (65,11)], имеем

$$\delta p = \frac{q}{T_0(v - v')} \delta T. \quad (66,10)$$

где q — теплота перехода из метастабильной фазы в фазу зародыша, отнесенная к одной частице. Подставляя это выражение в (66,6), находим вероятность образования зародыша в переохлажденной фазе в виде

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{16\pi a^3 v'^2 T_0}{3q^2 k \delta T^2}\right) \quad (66,11)$$

δT предполагается малым, так что T можно заменить на T_0 .

Заметим, что выведенные в этом параграфе формулы продолжают быть качественно пригодными и для образования зародышей анизотропных фаз (кристаллов). Такие зародыши уже не имеют шарообразной формы, так как (см. § 64) поверхностное натяжение различно на разных гранях; форма зародыша определяется тем, что сумма всех произведений коэффициентов α на площади соответствующих граней минимальна. Численные коэффициенты в выведенных формулах будут теперь, конечно, уже другими.

Рассмотрим, наконец, еще процесс *роста кристаллов*. Он заключается в том, что на поверхности кристалла, находящегося в переохлажденной жидкости из того же вещества, откладываются дальнейшие слои кристаллической решетки. Аналогичный процесс происходит и с кристаллом, находящимся в пересыщенном растворе; мы ограничимся здесь только первым случаем.

Если на поверхности кристалла оседает, например, одна молекула из жидкости, то эта молекула, как начинающая собой новый слой кристаллической решетки, будет находиться в условиях, совершенно отличных от тех, в которых находятся остальные молекулы кристалла (этого, очевидно, не будет у изотропных тел). Поэтому система из кристалла и сидящей на нем одной или нескольких молекул будет, вообще говоря, неустойчива, и дальнейший рост погруженного в жидкость кристалла будет вполне аналогичным процессу образования зародышей одной фазы в другой. А именно, на поверхности такого кристалла благодаря флуктуациям могут откладываться небольшие участки следующего слоя частиц. Однако при достаточно малых размерах таких участков они будут неустойчивыми и вновь перейдут обратно в жидкость. Для того чтобы образовавшийся участок мог послужить началом образования нового слоя, необходимо, чтобы более устойчивым (более вероятным) был дальнейший рост этого участка за счет жидкости. Это имеет место при достаточных размерах участка нового слоя; мы определим теперь вероятность образования участка с наименьшими размерами, при которых он может расти дальше (зародыш).

Аналогично тому, как у двух соприкасающихся фаз благодаря наличию поверхности их раздела в термодинамических потенциалах появляется дополнительный член $\alpha \delta$, — при образовании на поверхности кристалла участка нового слоя к термодинамическому потенциалу Φ , например, прибавляется член, пропорциональный линейным размерам этого участка (например его периметру). Коэффициент у этого члена можно назвать «линейным натяжением» (по аналогии с поверхностным натяжением). Благодаря анизотропности кристалла, однако, вид этого члена зависит, вообще говоря, от формы участка и от того, на какой грани кристалла

он образовывается. Для нашей цели достаточно написать его в виде $2\beta\sqrt{n}$, где 2β есть некоторая постоянная и n — количество молекул в образовавшемся участке нового слоя. Изменение термодинамического потенциала Φ всей системы при образовании участка нового слоя будет

$$\Delta\Phi = 2\beta\sqrt{n} + (\mu' - \mu)n, \quad (66,12)$$

где μ' и μ — химические потенциалы кристалла и жидкости.

Потенциал Φ , как мы знаем, стремится к минимуму, т. е. $\Delta\Phi$ стремится уменьшиться. Образовавшийся участок будет неустойчивым до тех пор, пока увеличение количества молекул n будет связано с увеличением $\Delta\Phi$. Размеры зародыша определяются, следовательно, из условия, что $\Delta\Phi$ будет иметь максимум. Таким образом поверхность зародыша определится из уравнения

$$\frac{\partial\Delta\Phi}{\partial n} = \frac{\beta}{\sqrt{n}} + \mu' - \mu = 0, \quad (66,13)$$

$$n = \frac{\beta^2}{(\mu' - \mu)^2}.$$

Вероятность флуктуации пропорциональна, как мы знаем, величине $\exp\left(-\frac{R}{kT}\right)$. Минимальная работа, необходимая для образования участка нового слоя, равна $\Delta\Phi$, так как при этом давление и температура остаются постоянными. Вероятность образования зародыша мы получим, подставляя (66,13) в (66,12); это дает

$$w \sim \exp\left(-\frac{3\beta^2}{(\mu' - \mu)kT}\right). \quad (66,14)$$

Пусть, как и раньше, δT есть переохладение жидкости, т. е. разность между ее температурой T и температурой T_0 , при которой при данном давлении находятся в равновесии твердая и жидкая фазы. Аналогично тому, как мы находили, например, (65,7), мы получаем теперь разложением разности $\mu' - \mu$ по степеням δT , которое считается малым, соотношение $\mu' - \mu = \delta T(s - s')$, где s' и s — энтропии кристалла и жидкости, отнесенные к одной молекуле. $\mu'(T_0)$ и $\mu(T_0)$ при этом сокращаются, так как равенство $\mu'(T_0) = \mu(T_0)$ является условием равновесия фаз при температуре T_0 . Подставляя сюда $q = T(s - s')$, где q — теплота перехода из твердой фазы в жидкую (опять-таки на одну молекулу), находим $\mu' - \mu = \frac{\delta T}{T}q$, и (66,14) переходит в

$$w \sim \exp\left(-\frac{3\beta^2}{qk\delta T}\right). \quad (66,15)$$

§ 67. Адсорбция

В предыдущих параграфах этой главы мы рассматривали поверхность раздела между двумя фазами одного и того же вещества. Перейдем теперь к случаю двух соприкасающихся фаз, из которых каждая является раствором одного и того же вещества в различных фазах одного и того же растворителя.

Будем относить все величины к заданному количеству растворителя. Если частиц растворенного вещества будем писать в виде $n = n_0 + n'$, — число растворенных частиц в обеих фазах, которое было бы в них, если бы $\xi = 0$, т. е. не было бы поверхности раздела (вернее, поверхностного переходного слоя). Определенное таким образом n_0 может быть меньше, так и больше, чем n . При этом $n' = n - n_0$ есть, очевидно, разность между количеством частиц в переходном слое и количеством частиц, которое было бы в нем, если бы концентрация в переходном слое была такая же, как в основном объеме фаз. Если $n > n_0$, то $n' > 0$; значит, что растворенное вещество концентрируется в поверхностном слое (положительная адсорбция). Если $n < n_0$, то $n' < 0$, т. е. концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме фаз (отрицательная адсорбция).

Поскольку производная от потенциала Ω по химическому потенциалу обратным знаком) дает число частиц, и поскольку $\Omega' = \alpha\xi$ [см. (64,4)],

$$n' = -\frac{\partial\Omega'}{\partial\mu} = -\xi\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_T. \quad (67,1)$$

Эта формула определяет количество частиц растворенного вещества, адсорбированного на поверхности раздела между обеими фазами.

Поскольку $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_T = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial n}\right)_T\left(\frac{\partial n}{\partial\mu}\right)_T$, а $\left(\frac{\partial n}{\partial\mu}\right)_T$ всегда положительно [см. (64,5)], то $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial n}\right)_T$ имеют одинаковый знак. (67,1) показывает, следовательно, что если растворенное вещество повышает поверхностное натяжение (α увеличивается при увеличении концентрации раствора), то оно адсорбируется отрицательно. Вещества же, понижающие поверхностное натяжение, адсорбируются положительно.

Для слабых растворов можно в (67,1) подставить выражение $\Omega = kT \ln c + \psi(p, T)$ для химического потенциала растворенного вещества (c — концентрация одного из растворов, безразлично, какого именно), так как обе концентрации друг другу пропорциональны; см. § 49. Это дает

$$n' = -\frac{1}{kT}\xi c \frac{\partial\alpha}{\partial c} \quad (67,2)$$

Такое же выражение, где вместо концентрации c стоит давление p , получается при адсорбции идеального газа. При слабой адсорбции в слабых растворах можно разложить α в ряд по степеням c и написать приближенно $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c$. α_0 есть поверхностное натяжение между двумя фазами чистого растворителя. Подставляя это в (67,2), находим

$$\alpha_1 = -\frac{n'kT}{\xi c}$$

следовательно,

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{n'kT}{\xi}. \quad (67,3)$$

Это выражение обладает формальным сходством с формулой Клапейрона.

§ 68. Одномерные системы

Системы, обладающие двумя измерениями, т. е. все частицы которых расположены вблизи некоторой поверхности, обладают большим сходством с системами трехмерными, т. е. расположенными в пространстве. В частности, в таких системах могут существовать различные фазы, т. е. они могут состоять, например, из двух соприкасающихся фаз, разделенных друг от друга некоторой кривой.

Напротив, всякая одномерная система, т. е. такая, частицы которой расположены вблизи некоторой кривой, существенно отличается как от двух-, так и от трехмерных систем. В частности, можно показать, что в такой системе не может существовать фаз.

Действительно, предположим, что такая система состоит из двух соприкасающихся (в некоторой точке на линии) фаз. Легко видеть, что эти фазы будут стремиться перемещаться друг с другом так, чтобы линейная система состояла из последовательно расположенных чередующихся отрезков обеих фаз. Такую систему можно рассматривать тогда как „раствор“ точек соприкосновения различных отрезков в обеих фазах. Если это „раствор“ слабый, то, пользуясь выражением для химического потенциала растворенного вещества, можно написать

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = kT \ln c + \psi(p, T),$$

где n — число „растворенных“ точек соприкосновения, c — их „концентрация“. Для малых концентраций $\ln c$ имеет большое отрицательное значение, так что и $\frac{\partial \Phi}{\partial n}$ отрицательно. Другими словами, Φ уменьшается при увеличении n , а так как Φ стремится к минимуму, то, следовательно, n стремится увеличиться (пока, конечно, $\frac{\partial \Phi}{\partial n}$ не сделается положительным). Этим и доказывается тот факт, что во всякой одномерной системе не может существовать фаз, так как они стремились бы перемещаться друг с другом.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивные физические величины 17, 22, 80, 125
 Адиабатический процесс 33, 96
 Адсорбция 222 и д.
 — отрицательная 223
 — положительная 223
 Анизотропные тела 197
 Бернулли уравнение 43
 Бинарные смеси 177
 Больцмана метод 77
 — постоянная 33
 — распределение 53 и д., 78, 138
 — формула 68
 — H -теорема 78
 Ван-дер-Ваальса уравнение 85 и д., 155
 Вант-Гоффа формула 162
 Вероятностей сложение 10
 — умножение 13, 14
 Вероятности плотности 11, 18, 21, 55
 Вероятность 9 и д.
 — интервала состояний 13
 Возрастание энтропии 26 и д.
 Вполне упорядоченные кристаллы 199
 Время релаксации 17
 Второе начало термодинамики 27
 Газовая постоянная 74
 Гаусса распределение 110 и д.
 Генри закон 166
 Гиббса правило фаз 159
 — распределение 49 и д., 158
 — — для вращающегося тела 65 и д.
 — — систем с переменным числом частиц 133 и д.
 Давление 35 и д., 83
 — критическое 148
 — осмотическое 161
 — пара над раствором 177 и д.
 — поверхностное 214 и д.
 Действующих масс закон 193
 Джауля-Томсона процесс 42
 Диаграммы состояния 183 и д.
 Диссипативная функция 125
 Дюлонга и Пти закон 99
 Закон Генри 166
 — действующих масс 193
 — равнораспределения 91
 — Рауля 165
 Закон соответственных состояний 155
 Зародыши 218 и д.
 Идеального газа энтропия 78, 81
 Идеальный газ 52, 72 и д., 76 и д.
 — — во внешнем поле 68 и д.
 Каноническое распределение 51
 Квазинезависимые системы 16
 Кинетические коэффициенты 122
 Кипение 184
 Клапейрона-Клаузиуса формула 144 и д.
 — уравнение 73
 Количество тепла 36 и д.
 Конвекция 131
 Константа химического равновесия 193
 Коэффициент использования 39
 — поверхностного натяжения 212
 — — вблизи критической точки 213
 — полезного действия 39
 Кривые равновесия 141, 154, 177 и д.
 Кристаллы 197
 Критическая линия 180
 — температура 148
 Критические точки 105 и д., 149, 179
 Критический объем 148
 Критическое давление 148
 λ -точка 205 и д.
 Ле-Шателье-Брауна принцип 107 и д.
 Линейное натяжение 221
 Линия тройных точек 178, 181
 Линия точек Кюри 203
 Лиувилля теорема 17 и д.
 Макроскопическое состояние 23
 Максвелла распределение 54 и д.
 Максимальная работа системы 38, 45
 Метастабильные состояния 102, 151, 218
 Метод Больцмана 77
 Механическое равновесие 129 и д.

- Микроканоническое распределение 23
 Модификация 201
- Независимые компоненты системы 156
 Необратимые процессы 30
 Неоднородные системы 127 и д.
 Неупорядоченные кристаллы 199
 Нормировка 10, 11, 19
- Обратимые процессы 30, 33 и д.
 Одномерные системы 224
 Осмотическое давление 161
 Отклонение газов от идеальности 81 и д.
 Отрицательная адсорбция 223
- Плотность вероятности 11, 18, 19, 55
 Поверхностное давление 214 и д.
 — натяжение 211 и д.
 Полная тепловая функция 41
 Положительная адсорбция 223
 Постоянная Больцмана 33
 Правило фаз Гиббса 159
 Приведенная температура 155
 Приведенное давление 155
 — уравнение ван-дер-Ваальса 155
 Приведенный объем 155
 Принцип Ле-Шателье-Брауна 107 и д.
 Процесс Джауля-Томсона 42
 — роста кристаллов 221
- Работа 36 и д.
 Равновесие неоднородных систем 127 и д.
 — статистическое 17, 121 и д.
 — фаз 140 и д.
 — химическое 190 и д.
 Равнораспределение 91, 99
 Распределение Больцмана 53 и д. 78, 138
 — Гаусса 110 и д.
 — для нескольких величин 112 и д.
 — Гиббса 49 и д. 158
 — для вращающихся тел 65 и д.
 — систем с переменным числом частиц 133 и д.
 — каноническое 51
 — Максвелла 54 и д.
 — микроканоническое 23
- Растворения, теплота 169
 Растворы 156 и д.
 Рауля закон 165
- Свободная энергия 44 и д. 73, 80, 82, 90, 98, 99, 126
 — вращающихся тел 67
 — идеального газа 73
- Системы с различными частицами 156 и д.
 Слабые растворы 159 и д.
 Сложение вероятностей 10
 Смесь идеальных газов 80 и 81
 Смешиваемость ограниченная 184 и 185
 Смолуховской формула 141
- Соответственные состояния 155
 Соприкосновение фаз растворителя 162 и д.
 Среднее произведение независимых величин 14
 — суммы 12
 Средние значения величин 11 и д.
 Стабильные состояния 102
 Статистическая независимость 13 и д.
 Статистический вес состояния 24, 110
 — интеграл 70, 77
 Статистическое равновесие 17
 — распределение 15 и д.
 Стационарность статистического распределения 19
 Стационарный поток 41 и д.
 Степень упорядоченности кристаллов 199
 Столкновения 62 и д.
- Твердые тела 97 и д. 197 и д.
 — растворы 209
 Температура 33 и д.
 — критическая 148
 — приведенная 155
 Теорема Лиувилля 17 и д.
 Тепловая функция 40, 74, 91, 126
 — — полная 47
 Теплоемкость 40, 74, 99, 104
 — в упорядоченном состоянии 204
 — — — на линии точек Кюри 207
 — на кривой фазовых переходов 207
 — при постоянном давлении 40
 — — — объеме 40
- Теплота возгонки 142
 — перехода одной фазы в другую 141, 152
 — растворения 169
 — реакции 195 и д.
 Термодинамические величины 31 и д.
 70 и д. 116 и д. 157
 — неравенства 101 и д.
 — для растворов 171
- Термодинамический потенциал 43 и д.
 74, 80, 90, 126
 — — раствора 160 и 161
- Термодинамическое тождество 36 и д. 71
 — для вращающихся тел 67
- Точка фазового перехода 200, 201
 Точки Кюри 200 и д.
 — равных концентраций 179
- Трехфазные линии 178, 181
 Тройные точки 141
- Умножение вероятностей 13, 14
 Упорядоченные твердые растворы 209 и д.
 Уравнение Бернулли 43
 — ван-дер-Ваальса 85 и д. 155
 — Клапейрона 73

- Условие квазинезависимости 16
 — отсутствия конвекции 131, 132
 — равновесия фаз 140 и д. 179
 — химического равновесия 192 и д.
 Условия механического равновесия 130, 132
 — равновесия неоднородных систем 128
 — устойчивости состояния 102 и д.
 — — — в критической точке 106
 Устойчивость состояния 102 и д.
- Уфа вещества 140 и д.
 Фазовая линия 18
 Фазовое пространство 17
 Флуктуации 13, 14, 16, 110, 116 и д.
 — в растворах 171 и д.
 — термодинамических величин 116 и д.
 Флуктуация скорости 59
 — суммы независимых величин 14
- Формула Больцмана 68
 — Вант-Гоффа 162
 — Клапейрона-Клаузиуса 144 и д.
 — Смолуховского 139
 Функция распределения 18, 21, 26, 49 и д.
- Функция рассеяния 125
 H-теорема Больцмана 78
- Характеристические функции 46
 Химические реакции 190 и д.
 Химический потенциал 126, 127, 138, 157, 162
 — — в распределении Больцмана 138 и д.
 — — растворенного вещества 161
 — — растворителя 161
 Химическое равновесие 190
- Центробежная энергия 66
 Цикл Карно 39
- Число термодинамических степеней свободы 159
- Эвтектическая точка 186
 Эквивалентные узлы кристаллической решетки 198
 Энергия 22, 35, 46, 50, 53, 74, 99, 125
 Энтальпия 40
 Энтропия 24 и д. 74, 80, 91, 99, 102
 — идеального газа 78, 81

559748.

Державна
 наукова бібліотека
 ім. Короленко. Харків

53

662373

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
51	6 св.	=	$\rho =$	тип.
52	5 сн.	$e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}$	$e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}$	ред.
59	8 сн.	$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$	$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$	тип.
67	9 св.	$\frac{1}{1} \sum$	$\frac{1}{2} \sum$	ред.
115	8 сн.	$(x_k - x_k)$	$(x_k - x_k^0)$	тип.
118	4 св.	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V$	тип.
137	13 сн.	$(\bar{N}f - \bar{N}f)$	$(\bar{N}f - \bar{N} \bar{f})$	ред.