

Л. ЛАНДАУ и Е. ЛИФШИЦ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1951 ЛЕНИНГРАД

Л. ЛАНДАУ и Е. ЛИФШИЦ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

(КЛАССИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ)

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1951 ЛЕНИНГРАД

АННОТАЦИЯ

Эта книга является частью многотомной работы авторов «Курс теоретической физики».

Книга отличается полнотой изложения и охватывает широкий круг проблем статистической физики. В книгу вошли и оригинальные работы авторов.

Книга рассчитана на аспирантов и научных работников, специализирующихся в области теоретической физики.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Глава I. Основные принципы статистики	11
§ 1. Статистическое распределение (11). § 2. Статистическая независимость (17). § 3. Теорема Лиувилля (20). § 4. Роль энергии (22). § 5. Статистическая матрица (26). § 6. Статистическое распределение в квантовой статистике (33). § 7. Энтропия (36). § 8. Закон возрастания энтропии (43).	
Глава II. Термодинамические величины	48
§ 9. Температура (48). § 10. Макроскопическое движение (50). § 11. Адиабатический процесс (52). § 12. Давление (56). § 13. Работа и количество тепла (59). § 14. Тепловая функция (62). § 15. Свободная энергия и термодинамический потенциал (63). § 16. Соотношения между производными термодинамических величин (66). § 17. Термодинамическая шкала температуры (69). § 18. Процесс Джауля-Томсона (70). § 19. Максимальная работа (72). § 20. Максимальная работа, производимая телом, находящимся во внешней среде (74). § 21. Термодинамические неравенства (78). § 22. Принцип Ле-Шателье (81). § 23. Теорема Нернста (84). § 24. Зависимость термодинамических величин от числа частиц (86). § 25. Равновесие тела во внешнем поле (89). § 26. Вращающиеся тела (90). § 27. Термодинамические соотношения в релятивистской области (93).	
Глава III. Распределение Гиббса	96
§ 28. Распределение Гиббса (96). § 29. Распределение Максвелла (99). § 30. Распределение вероятностей для осциллятора (104). § 31. Свободная энергия в распределении Гиббса (108). § 32. Термодинамическая теория возмущений (112). § 33. Разложение по степеням h (115). § 34. Распределение Гиббса для вращающихся тел (123). § 35. Распределение Гиббса с переменным числом частиц (125). § 36. Вывод термодинамического тождества из распределения Гиббса (128).	
Глава IV. Идеальный газ	131
§ 37. Распределение Больцмана (131). § 38. Распределение Больцмана в классической статистике (133). § 39. Столкновения молекул (136). § 40. Неравновесный идеальный газ (138). § 41. Свободная энергия больцмановского идеального газа (141). § 42. Уравнение состояния идеального газа (142). § 43. Идеальный газ с постоянной теплоёмкостью (146). § 44. Закон равнораспре-	

деления (150). § 45. Одноатомный идеальный газ (153). § 46. Одноатомный газ. Влияние электронного момента (156). § 47. Двухатомный газ с молекулами из различных атомов. Вращение молекул (159). § 48. Двухатомный газ с молекулами из одинаковых атомов. Вращение молекул (163). § 49. Двухатомный газ. Колебания атомов (166). § 50. Двухатомный газ. Влияние электронного момента (169). § 51. Многоатомный газ (171).

Глава V. Распределения Ферми и Бозе 175

§ 52. Распределение Ферми (175). § 53. Распределение Бозе (176). § 54. Неравновесные Ферми- и Бозе-газы (178). § 55. Ферми- и Бозе-газы элементарных частиц (180). § 56. Вырожденный электронный газ (184). § 57. Теплоёмкость вырожденного электронного газа (187). § 58. Релятивистский вырожденный электронный газ (190). § 59. Вырожденный Бозе-газ (192). § 60. Чёрное излучение (195).

Глава VI. Конденсированные тела 204

§ 61. Твёрдые тела. Низкие температуры (204). § 62. Твёрдые тела. Высокие температуры (209). § 63. Интерполяционная формула Дебая (212). § 64. Тепловое расширение твёрдых тел (215). § 65. Фононы (217). § 66. Квантовая жидкость. Спектр бозевского типа (223). § 67. Сверхтекучесть (226). § 68. Квантовая жидкость. Спектр фермиевского типа (230). § 69. Электронный спектр твёрдых тел (232). § 70. Отрицательные температуры (235).

Глава VII. Неидеальные газы 238

§ 71. Отклонение газов от идеальности (238). § 72. Разложение по степеням плотности (243). § 73. Формула ван-дер-Ваальса (246). § 74. Полностью ионизированный газ (249). § 75. Квантовомеханическое вычисление вириального коэффициента (254). § 76. Вырожденный «почти идеальный» газ (258).

Глава VIII. Равновесие фаз 260

§ 77. Условия равновесия фаз (260). § 78. Формула Клапейрона-Клаузиуса (264). § 79. Критическая точка (266). § 80. Термодинамические неравенства в критической точке (271). § 81. Свойства вещества вблизи критической точки (272). § 82. Закон соответственных состояний (276).

Глава IX. Растворы 279

§ 83. Системы с различными частицами (279). § 84. Правило фаз (280). § 85. Слабые растворы (282). § 86. Осмотическое давление (284). § 87. Соприкосновение фаз растворителя (285). § 88. Равновесие по отношению к растворённому веществу (288). § 89. Выделение тепла и изменение объёма при растворении (290). § 90. Взаимное влияние растворённых веществ (293). § 91. Смесь идеальных газов (295). § 92. Смесь изотопов (298). § 93. Давление пара над концентрированным раствором (300). § 94. Термодинамические неравенства в растворах (302). § 95. Кривые равновесия (307). § 96. Примеры диаграмм состояния (313). § 97. Пересечение особых кривых поверхности равновесия (317). § 98. Газ и жидкость (319).

Глава X. Химические реакции	323
§ 99. Условие химического равновесия (323). § 100. Закон действующих масс (324). § 101. Теплота реакции (327). § 102. Ионизационное равновесие (331).	
Глава XI. Свойства вещества при очень больших температурах и плотностях	334
§ 103. Равновесие по отношению к образованию пар (334). § 104. Уравнение состояния вещества при больших плотностях (336). § 105. Равновесие тел с большой массой (339). § 106. Энергия гравитирующего тела (347). § 107. Равновесие «нейтронной» сферы (350).	
Глава XII. Флуктуации	355
§ 108. Распределение Гаусса (355). § 109. Распределение Гаусса для нескольких величин (359). § 110. Флуктуации основных термодинамических величин (362). § 111. Флуктуации в идеальном газе (369). § 112. Формула Пуассона (371). § 113. Флуктуации в растворах (374). § 114. Корреляция флуктуаций (376). § 115. Флуктуации в критической точке (379). § 116. Корреляция флуктуаций в идеальном газе (383). § 117. Корреляция флуктуаций во времени (388). § 118. Симметрия кинетических коэффициентов (392). § 119. Диссипативная функция (397). § 120. Временная корреляция флуктуаций нескольких величин (401).	
Глава XIII. Симметрия макроскопических тел	405
§ 121. Симметрия по расположению частиц в теле (405). § 122. Симметрия по ориентации молекул (408). § 123. Элементы симметрии кристаллической решётки (410). § 124. Решётка Бравэ (411). § 125. Кристаллические системы (413). § 126. Кристаллические классы (418). § 127. Пространственные группы (420). § 128. Обратная решётка (422). § 129. Другие виды симметрии макроскопических тел (425).	
Глава XIV. Фазовые переходы второго рода	428
§ 130. Фазовые переходы второго рода (428). § 131. Скачок теплоёмкости (432). § 132. Изменение симметрии при фазовом переходе второго рода (437). § 133. Неприводимые представления пространственных групп (445). § 134. Изолированные и критические точки непрерывного перехода (449).	
Глава XV. Поверхности	452
§ 135. Поверхностное натяжение (452). § 136. Поверхностное натяжение кристаллов (455). § 137. Поверхностное давление (458). § 138. Поверхностное натяжение растворов (460). § 139. Адсорбция (462). § 140. Краевой угол (466). § 141. Жидкая плёнка на твёрдой поверхности (467). § 142. Образование зародышей (468). § 143. Флуктуации изгиба длинных молекул (472). § 144. Невозможность существования фаз в одномерных системах (476).	
Предметный указатель	478

НЕКОТОРЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

<p>\hbar — постоянная Планка, делённая на 2π</p> <p>k — постоянная Больцмана</p> <p>\wedge — над буквой обозначает оператор</p> <p>Фазовое пространство</p> <p>p, q — обобщённые импульсы и координаты</p> <p>$dpdq = dp_1 dp_2 \dots dp_s dq_1 dq_2 \dots dq_s$ — элемент объёма фазового пространства (s — число степеней свободы)</p> <p>$d\Gamma = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s}$</p> <p>$\int' \dots d\Gamma$ — интеграл по всем физически различным фазовым состояниям</p> <p>$d^3p = dp_x dp_y dp_z$</p>	<p>Термодинамические величины</p> <p>Температура T</p> <p>Объём V</p> <p>Давление P</p> <p>Энергия E</p> <p>Энтропия S</p> <p>Тепловая функция $W = E + PV$</p> <p>Свободная энергия $F = E - TS$</p> <p>Термодинамический потенциал $\Phi = E - TS + PV$</p> <p>Термодинамический потенциал $\Omega = -PV$</p> <p>Теплоёмкости C_p, C_v (молекулярные теплоёмкости c_p, c_v)</p> <p>Число частиц N</p> <p>Химический потенциал μ</p> <p>Коэффициент поверхностного натяжения α</p> <p>Площадь поверхности раздела ξ</p>
---	---

ПРЕДИСЛОВИЕ

Статистическая физика как наука о свойствах физических тел, состоящих из огромного числа отдельных частиц, ведёт своё начало от М. В. Ломоносова, выдвинувшего ещё в середине XVIII в. концепцию, согласно которой тепловые явления объясняются хаотическим движением этих частиц. Во второй половине XIX в. эти же представления послужили основой, на которой была развита кинетическая теория материи Д. К. Максвеллом и в особенности Л. Больцманом, давшим статистическое обоснование термодинамики. Наконец, наиболее последовательная и полная форма статистической механики, применимая к любым макроскопическим телам, была дана в 1901 г. Дж. В. Гиббсом.

Изданный нами в 1938 и 1940 гг. курс статистической физики содержал изложение лишь классической статистики; квантовая же статистика должна была по первоначальному плану составить содержание отдельного тома.

В настоящее время, однако, мы пришли к заключению, что раздельное изложение классической и квантовой статистик нецелесообразно как в вопросах общего обоснования и определения основных статистических величин, так и в многочисленных применениях статистики. В связи с этим вся книга написана заново; полной переработке подверглось изложение и тех вопросов (в том числе общих термодинамических соотношений), которые рассматривались и в прежнем курсе. Таким образом, предлагаемая теперь книга является новой, а не переизданием прежней.

Как и в других томах этого курса, мы стремились дать, с одной стороны, по возможности ясное изложение общих принципов и, с другой стороны, по возможности более полное изложение их многочисленных конкретных физических применений. При этом, однако, в настоящую книгу не вошли те из применений статистики, которые связаны с макроскопическими электрическими и магнитными свойствами вещества; эти вопросы, а также и вопросы кинетики, предполагается рассмотреть в другом томе.

Как и в старой книге, при изложении обоснований классической статистики мы рассматриваем с самого начала статистическое распределение для малых частей систем (подсистем), а не для замкнутых систем в целом. Такой метод как раз соответствует основным задачам и целям физической статистики и позволяет полностью обойти вопрос

об эргодической или аналогичных гипотезах, в действительности не существенный для этих целей.

Многие важные вопросы статистики до настоящего времени не вполне выяснены, и их разрешение наталкивается на значительные трудности. Сюда относятся как некоторые общие проблемы (например, вопрос о физических основаниях закона возрастания энтропии), так и различные конкретные вопросы — в теории фазовых переходов второго рода, теории критической точки, вопросах об энергетических спектрах макроскопических тел и т. д. Мы старались в таких случаях по возможности ясно сформулировать, в чём именно заключается неясность вопроса, хотя часто неясной является даже самая его постановка.

Эта книга является четвёртым томом издаваемого нами Курса теоретической физики, что соответствует принятой теперь последовательности:

1. Механика.
2. Теория поля.
3. Квантовая механика; часть 1 — нерелятивистская теория, часть 2 — релятивистская теория.
4. Статистическая физика.
5. Механика сплошных сред; часть 1 — гидродинамика, часть 2 — теория упругости.
6. Макроскопическая электродинамика.
7. Физическая кинетика.

Из этой программы ненаписанными остаются пока томы 6, 7 и вторая часть тома 3.

*Л. Ландау,
Е. Лифшиц*

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИКИ

§ 1. Статистическое распределение

Предмет статистической физики, или, как говорят для краткости, просто статистики, составляет изучение особого типа закономерностей, которым подчиняются поведение и свойства макроскопических тел, т. е. тел, состоящих из колоссального количества отдельных частиц — атомов и молекул. Общий характер этих закономерностей в значительной степени не зависит от того, какой механикой описывается движение отдельных частиц тела — классической или квантовой. Их обоснование, однако, требует в этих двух случаях различных рассуждений; для удобства изложения мы будем сначала проводить все рассуждения, предполагая, что справедлива классическая механика.

Составляя уравнения движения механической системы в числе, равном числу степеней свободы, и интегрируя их, мы принципиально можем получить исчерпывающие сведения о движении системы. Однако если нам приходится иметь дело с системой, хотя и подчиняющейся законам классической механики, но обладающей колоссальным числом степеней свободы, то при практическом применении методов механики мы сталкиваемся с необходимостью составить и решить такое же число дифференциальных уравнений, что представляется, вообще говоря, практически неосуществимым. Следует в особенности подчеркнуть, что если бы даже и можно было проинтегрировать в общем виде эти уравнения, то совершенно невозможно было бы подставить в общее решение начальные условия для скоростей и координат частиц, хотя бы из-за времени и количества бумаги, необходимых для этого.

На первый взгляд отсюда можно было бы заключить, что с увеличением числа частиц должны невообразимо возрастать сложность и запутанность свойств механической системы и что в поведении макроскопического тела мы не сможем найти и следов какой-либо закономерности. Однако это не так, и мы увидим в дальнейшем, что при весьма большом числе частиц появляются новые своеобразные закономерности.

Эти — так называемые *статистические* — закономерности, обусловленные именно наличием большого числа составляющих тело частиц,

ни в какой степени не могут быть сведены к чисто механическим закономерностям. Их специфичность проявляется в том, что они теряют всякое содержание при переходе к механическим системам с небольшим числом степеней свободы. Таким образом, хотя движение систем с огромным числом степеней свободы подчиняется тем же законам механики, что и движение систем из небольшого числа частиц, наличие большого числа степеней свободы приводит к *качественно новым закономерностям*.

Значение статистической физики в ряду других разделов теоретической физики определяется тем, что в природе мы постоянно встречаемся с макроскопическими телами, поведение которых по указанным причинам не может быть исчерпывающе описано чисто механическими методами и которые подчиняются статистическим закономерностям.

Переходя к формулированию основной задачи классической статистики, мы должны, прежде всего, ввести понятие «*фазового пространства*», которым нам придётся в дальнейшем постоянно пользоваться.

Пусть рассматриваемая макроскопическая механическая система имеет s степеней свободы. Другими словами, положение точек этой системы в пространстве характеризуется s координатами, которые мы будем обозначать буквами q_i , где индекс i пробегает значения $1, 2, \dots, s$. Тогда состояние этой системы в данный момент будет определяться значениями в этот же момент s координат q_i и s соответствующих им скоростей \dot{q}_i . В статистике принято пользоваться для характеристики системы её координатами и импульсами p_i , а не скоростями, так как это даёт ряд весьма существенных преимуществ. Различные состояния системы можно математически представить точками в так называемом фазовом пространстве (являющемся, конечно, чисто математическим понятием); на координатных осях этого пространства откладываются значения координат и импульсов данной системы. При этом каждая система имеет своё собственное фазовое пространство, число измерений которого равно удвоенному числу её степеней свободы. Всякая точка фазового пространства, соответствуя определённым значениям координат системы q_i и её импульсов p_i , изображает собой определённое состояние этой системы. С течением времени состояние системы изменяется, и, соответственно, изображающая состояние системы точка фазового пространства (мы будем ниже говорить просто «*фазовая точка системы*») будет описывать в нём некоторую линию, называемую фазовой траекторией.

Рассмотрим теперь какое-либо макроскопическое тело или систему тел. Предположим, что система замкнута, т. е. не взаимодействует ни с какими другими телами. Выделим мысленно из этой системы некоторую часть, весьма малую по сравнению со всей системой, но в то же время макроскопическую; ясно, что при достаточно большом числе частиц во всей системе число частиц в её малой части может ещё быть очень большим. Такие относительно малые, но макроскопические части мы будем называть *подсистемами*. Подсистема есть опять

механическая система, но уже отнюдь не замкнутая, а, напротив, испытывающая всевозможные 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 подсистемы будет меняться со временем весьма сложным и запутанным образом.

Точное решение задачи о поведении подсистемы возможно только путём решения задачи механики для всей замкнутой системы, т. е. путём составления и решения всех дифференциальных уравнений движения при данных начальных условиях, что, как уже отмечалось, представляет собой невыполнимую задачу. Но, к счастью, именно тот чрезвычайно сложный ход изменения состояния подсистем, который делает неприменимыми методы механики, даёт возможность подойти к решению задачи с другой стороны.

Основой для этого подхода является то обстоятельство, что, в силу чрезвычайной сложности и запутанности внешних воздействий со стороны остальных частей, за достаточно большой промежуток времени выделенная нами подсистема побывает достаточно много раз во всех возможных своих состояниях. Точнее это обстоятельство надо сформулировать следующим образом. Обозначим посредством $\Delta p \Delta q$ некоторый малый участок «объёма» фазового пространства подсистемы, соответствующий значениям её координат q_i и импульсов p_i , лежащим в некоторых малых интервалах Δq_i и Δp_i . Можно утверждать, что в течение достаточно большого промежутка времени T чрезвычайно запутанная фазовая траектория много раз пройдёт через всякий такой участок фазового пространства. Пусть Δt есть та часть полного времени T , в течение которого подсистема «находилась» в данном участке фазового пространства $\Delta p \Delta q$ ¹⁾. При неограниченном увеличении полного времени T отношение $\Delta t/T$ будет стремиться к некоторому пределу

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}. \quad (1,1)$$

Эту величину можно, очевидно, рассматривать как вероятность того, что при наблюдении подсистемы в некоторый произвольный момент времени мы обнаружим её находящейся в данном участке $\Delta p \Delta q$ фазового пространства.

Переходя к бесконечно малому элементу фазового объёма ²⁾

$$dq dp = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s, \quad (1,2)$$

¹⁾ Для краткости мы будем обычно говорить, как это принято, о том, что система «находится в участке $\Delta p \Delta q$ фазового пространства», подразумевая при этом, что система находится в состояниях, изображающихся фазовыми точками в этом участке.

²⁾ В дальнейшем мы будем всегда условно обозначать посредством dp и dq произведения дифференциалов соответственно всех импульсов и всех координат системы.

мы можем ввести вероятность dw состояний, изображающихся точками в этом элементе, т. е. вероятность координатам q_i и импульсам p_i иметь значения, лежащие в заданных бесконечно малых интервалах между q_i , p_i и $q_i + dq_i$, $p_i + dp_i$. Эту вероятность dw можно написать в виде

$$dw = \rho(p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n) dp dq, \quad (1,3)$$

где $\rho(p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n)$ есть функция всех координат и импульсов. (мы будем обычно писать сокращённо $\rho(p, q)$ или даже просто ρ). Функцию ρ , играющую роль «плотности» распределения вероятности в фазовом пространстве, называют *функцией статистического распределения* (или просто функцией распределения) данного тела. Функция распределения должна, очевидно, удовлетворять так называемому «условию нормировки»

$$\int \rho dp dq = 1 \quad (1,4)$$

(интеграл берётся по всему фазовому пространству), выражающему собой просто тот факт, что сумма вероятностей всех возможных состояний должна быть равна единице.

Чрезвычайно существенным для статистики является следующее обстоятельство. Статистическое распределение данной подсистемы 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 системы. Оно не зависит также от начального состояния самой выделенной нами малой части, поскольку она с течением времени проходит через все возможные состояния и каждое из них может быть выбрано в качестве начального. Поэтому статистическое распределение для малых частей системы можно найти, не решая задачи механики для этой системы с учётом начальных условий.

Нахождение статистического распределения для любой подсистемы и является основной задачей статистики. Говоря о «малых частях» замкнутой системы, следует иметь в виду, что макроскопические тела, с которыми нам приходится иметь дело, обычно уже сами по себе являются такими «малыми частями» большой замкнутой системы, состоящей из этих тел вместе с внешней средой, в которую они погружены.

Если указанная задача решена и статистическое распределение данной подсистемы известно, то мы можем вычислить вероятности различных значений любых физических величин, зависящих от состояния этой подсистемы (т. е. от значений её координат q и импульсов p). Мы можем также вычислить среднее значение любой такой величины $f(p, q)$, получающееся путём умножения её возможных значений на

соответствующие вероятности и интегрирования по всем состояниям. Обозначая усреднение чертой над буквой, мы можем написать формулу

$$\bar{f} = \int f(p, q) \rho(p, q) dp dq, \quad (1,5)$$

по которой вычисляются средние значения различных величин с помощью функции статистического распределения.

Усреднение с помощью функции распределения (или, как говорят, статистическое усреднение) освобождает нас от необходимости следить за изменением истинного значения физической величины $f(p, q)$ со временем с целью определения её среднего значения. В то же время очевидно, что в силу самого определения понятия вероятности согласно формуле (1,1) статистическое усреднение полностью эквивалентно усреднению по времени. Последнее означало бы, что, следя за ходом изменения величины со временем, мы должны были бы построить функцию $f=f(t)$, после чего искомое среднее значение определилось бы как

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

Из изложенного ясно, что выводы и предсказания о поведении макроскопических тел, которые позволяет делать статистика, имеют вероятностный характер. Этим статистика отличается от механики (классической), выводы которой имеют вполне однозначный характер. Следует, однако, подчеркнуть, что вероятностный характер результатов классической статистики сам по себе отнюдь не лежит в самой природе рассматриваемых ею объектов, а связан лишь с тем, что эти результаты получаются на основании гораздо меньшего количества данных, чем это нужно было бы для полного механического описания (не требуются начальные значения всех координат и импульсов).

Практически, однако, при применении статистики к макроскопическим телам её вероятностный характер обычно совершенно не проявляется. Дело в том, что если наблюдать любое макроскопическое тело (находящееся в стационарных, т. е. не зависящих от времени, внешних условиях) в течение достаточно большого промежутка времени, то окажется, что все характеризующие это тело физические величины¹⁾ являются практически постоянными (равными своим средним значениям) и лишь сравнительно очень редко испы-

¹⁾ Речь идёт, разумеется, о «макроскопических» величинах, характеризующих тело в целом или его отдельные макроскопические же части, но не отдельные частицы.

тывают сколько-нибудь заметные отклонения¹⁾. Это основное для статистики обстоятельство следует из весьма общих соображений (изложенных в следующем параграфе) и тем более справедливо, чем сложнее и больше рассматриваемое тело. В терминах статистического распределения мы можем сказать, что если с помощью функции $\rho(p, q)$ построить функцию распределения вероятностей различных значений величины $f(p, q)$, то эта функция будет иметь чрезвычайно резкий максимум при $f = \bar{f}$, будучи сколько-нибудь заметно отличной от нуля лишь в самой непосредственной близости к точке максимума.

Таким образом, давая возможность вычислять средние значения величин, характеризующих макроскопические тела, статистика тем самым позволяет делать предсказания, оправдывающиеся с весьма большой точностью для подавляющей части любого промежутка времени — настолько большого, чтобы полностью сгладилось влияние начального состояния тела. В этом смысле предсказания статистики приобретают практически определённый, а не вероятностный характер. (Имея всё это в виду, мы в дальнейшем при употреблении средних значений макроскопических величин почти никогда не будем писать черты над буквой).

Если замкнутая макроскопическая система находится в таком состоянии, в котором для любой её части, являющейся самой по себе макроскопическим телом, «макроскопические» физические величины с большой относительной точностью равны своим средним значениям, то говорят, что рассматриваемая замкнутая система находится в состоянии *статистического равновесия*²⁾. 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 перейдёт в состояние равновесия. Промежуток времени, в течение которого должен обязательно произойти переход к статистическому равновесию, носит название времени релаксации. Говоря

1) Приведём пример, наглядно показывающий, с какой огромной точностью выполняется это правило. Если выделить в каком-либо газе участок, содержащий, скажем, всего $\frac{1}{100}$ грамм-молекулы, то оказывается, что среднее относительное отклонение, испытываемое энергией этого количества вещества, от своего среднего значения составляет всего $\sim 10^{-11}$. Вероятность же найти (при однократном наблюдении) относительное отклонение, скажем, порядка 10^{-6} , изображается чудовищно малым числом $\sim 10^{-3 \cdot 10^{15}}$.

2) Статистическое равновесие называют также термодинамическим или тепловым.

выше о «достаточно больших» промежутках времени, мы по существу имеем в виду времена, большие по сравнению со временем релаксации.

Теорию процессов, связанных с переходом в состояние равновесия, называют кинетикой; она не рассматривается собственно статистикой, изучающей систему, находящуюся в статистическом равновесии (в этой книге мы будем заниматься только этой последней¹⁾).

§ 2. Статистическая независимость

Подсистемы, о которых шла речь в § 1, не являются сами по себе замкнутыми. Напротив, они подвергаются непрерывному воздействию со стороны прочих частей системы. Но благодаря тому, что эти части, малые по сравнению со всей большой системой, являются сами по себе тоже макроскопическими телами, мы можем всё же считать, что в течение не слишком больших промежутков времени они ведут себя приблизительно как замкнутые системы. В самом деле, во взаимодействии подсистемы с окружающими частями участвуют преимущественно те частицы, которые находятся вблизи её поверхности. Но относительное количество этих частиц по сравнению с полным числом частиц в подсистеме быстро падает при увеличении размеров последней, и при достаточной величине подсистемы энергия её взаимодействия с окружающими частями будет мала по сравнению с её внутренней энергией. Таким образом, можно сказать, что подсистемы являются «квазизамкнутыми». Подчеркнём лишний раз, что квазизамкнутость подсистем имеет место лишь на протяжении не слишком длительных промежутков времени. В течение же достаточно большого промежутка времени влияние взаимодействия подсистем — сколь бы оно ни было слабым — всё равно проявится. Больше того, именно это сравнительно слабое взаимодействие и приводит в конце концов к установлению статистического равновесия.

Тот факт, что различные подсистемы можно считать слабо взаимодействующими друг с другом, приводит к тому, что их можно считать независимыми также и в статистическом смысле. *Статистическая независимость* означает, что состояние, в котором находится одна из подсистем, никак не влияет на вероятности различных состояний других подсистем.

Рассмотрим какие-либо две подсистемы, и пусть $dp^{(1)} dq^{(1)}$ и $dp^{(2)} dq^{(2)}$ — элементы объёма их фазовых пространств. Если рассматривать совокупность обеих подсистем как одну составную подсистему, то с математической точки зрения статистическая независимость подсистем означает, что вероятность составной подсистемы находиться в элементе её фазового объёма $dp^{(12)} dq^{(12)} = dp^{(1)} dq^{(1)} \cdot dp^{(2)} dq^{(2)}$ разбивается на произведение вероятностей нахождения каждой из подсистем соответственно в $dp^{(1)} dq^{(1)}$ и $dp^{(2)} dq^{(2)}$, причём каждая из

¹⁾ Кинетическим вопросам посвящены лишь § 118, 119.

этих вероятностей зависит только от координат и импульсов данной подсистемы. Таким образом, можно написать:

$$\rho_{12} dp^{(12)} dq^{(12)} = \rho_1 dp^{(1)} dq^{(1)} \cdot \rho_2 dp^{(2)} dq^{(2)},$$

или

$$\rho_{12} = \rho_1 \rho_2, \quad (2,1)$$

где ρ_{12} — статистическое распределение составной подсистемы, а ρ_1 , ρ_2 — функции распределения отдельных подсистем; аналогичное соотношение можно написать и для совокупности нескольких подсистем¹⁾.

Можно, очевидно, утверждать и обратное: если распределение вероятностей для некоторой сложной системы распадается на произведение множителей, каждый из которых зависит только от величин, описывающих одну из частей системы, то это значит, что эти части статистически независимы, причём каждый из множителей пропорционален вероятности состояний соответствующей части.

Если f_1 и f_2 — две физические величины, относящиеся к двум различным подсистемам, то из (2,1) и определения средних значений согласно (1,5) непосредственно следует, что среднее значение произведения $f_1 f_2$ равно произведению средних значений каждой из величин f_1 и f_2 в отдельности:

$$\overline{f_1 f_2} = \bar{f}_1 \cdot \bar{f}_2. \quad (2,2)$$

Рассмотрим какую-либо величину f , относящуюся к некоторому макроскопическому телу или его отдельной части. С течением времени эта величина меняется, колеблясь вокруг своего среднего значения. Введём величину, характеризующую в среднем ширину интервала этого изменения. В качестве такой характеристики нельзя взять среднее значение разности $\Delta f = f - \bar{f}$, так как величина f отклоняется от своего среднего значения как в ту, так и в другую сторону, и среднее значение разности $f - \bar{f}$, попеременно то положительной, то отрицательной, окажется равным нулю независимо от того, насколько часто f испытывала значительные отклонения от своего среднего значения. В качестве искомой характеристики удобно взять среднее значение квадрата этой разности. Так как величина $(\Delta f)^2$ всегда положительна, то её среднее значение стремится к нулю лишь в том случае, если она сама стремится к нулю; другими словами, оно окажется малым только тогда, когда значительные отклонения f от \bar{f} обладают малой вероятностью. Величина

$$V \overline{(\Delta f)^2} = V \overline{(f - \bar{f})^2}$$

1) При условии, конечно, чтобы совокупность этих подсистем всё ещё составляла малую часть всей замкнутой системы.

называется средней квадратичной флуктуацией величины f . Отметим, что

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2 - 2f\bar{f} + \bar{f}^2} = \bar{f}^2 - 2\bar{f}\bar{f} + \bar{f}^2,$$

откуда

$$\overline{(\Delta f)^2} = \bar{f}^2 - (\bar{f})^2, \quad (2,3)$$

т. е. средняя квадратичная флуктуация определяется разностью между средним квадратом величины и квадратом её среднего значения.

Отношение

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}}$$

называют относительной флуктуацией величины f . Чем это отношение меньше, тем более ничтожную часть времени тело проводит в таких состояниях, в которых отклонение величины f от её среднего значения составляет заметную часть этого последнего.

Покажем, что относительная флуктуация физических величин быстро уменьшается при увеличении размеров (числа частиц) тел, к которым они относятся. Для этого заметим предварительно, что большинство величин, представляющих физический интерес, являются аддитивными; это обстоятельство является следствием квазизамкнутости отдельных частей тела и состоит в том, что значение такой величины для всего тела является суммой значений этой величины для отдельных его (макроскопических) частей. Действительно, поскольку, например, внутренние энергии этих частей согласно сказанному выше велики по сравнению с энергиями их взаимодействия, то энергию всего тела можно с достаточной точностью считать равной сумме энергий его частей.

Пусть f есть такая аддитивная величина. Разобьём мысленно рассматриваемое тело на большое число N примерно одинаковых малых частей. Тогда $f = \sum_{i=1}^N f_i$, где величины f_i относятся к отдельным частям; то же имеет место и для среднего значения

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N \bar{f}_i.$$

Ясно, что с увеличением числа частей \bar{f} растёт примерно пропорционально N . Далее, определим среднюю квадратичную флуктуацию величины f . Имеем:

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{\left(\sum_i \Delta f_i\right)^2}.$$

Но в силу статистической независимости различных частей тела средние значения произведений

$$\overline{\Delta f_i \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 \quad (i \neq k)$$

(поскольку каждое $\overline{\Delta f_i} = 0$). Следовательно,

$$\overline{(\Delta f)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta f_i)^2}. \quad (2,4)$$

Отсюда следует, что при увеличении N средний квадрат $\overline{(\Delta f)^2}$ тоже будет расти пропорционально N . Относительная же флуктуация будет, таким образом, обратно пропорциональна \sqrt{N} , т. е.

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2,5)$$

С другой стороны, если условиться разделять однородное тело на участки определённой малой величины, то ясно, что число таких частей будет пропорционально полному числу частиц (молекул) в теле. Поэтому полученный результат можно сформулировать также, сказав, что относительная флуктуация всякой аддитивной величины f убывает обратно пропорционально квадратному корню из числа частиц макроскопического тела, а потому при достаточно большом их числе самая величина f может считаться практически постоянной во времени и равной своему среднему значению. Этот вывод был уже использован в предыдущем параграфе.

§ 3. Теорема Лиувилля

Вернёмся к дальнейшему изучению свойств функции статистического распределения.

Предположим, что мы наблюдаем в течение весьма длительного промежутка времени некоторую подсистему. Разделим этот промежуток времени на очень большое (в пределе — бесконечное) количество одинаковых малых интервалов, разделённых моментами времени t_1, t_2, \dots . В каждый из этих моментов рассматриваемая подсистема изобразится в её фазовом пространстве точкой (назовём эти точки A_1, A_2, A_3, \dots). Совокупность полученных точек распределится в фазовом пространстве с плотностью, в пределе пропорциональной в каждом данном месте значению функции распределения $\rho(p, q)$, по самому смыслу последней, как определяющей вероятности различных состояний подсистемы.

Вместо того чтобы рассматривать точки, изображающие состояния одной подсистемы в различные моменты времени t_1, t_2, \dots , можно ввести в рассмотрение чисто формальным образом одновременно очень большое (в пределе — бесконечное) число совершенно одинаковым образом устроенных подсистем¹⁾, находящихся в некоторый мо-

¹⁾ Такую воображаемую совокупность одинаковых систем обычно называют «статистическим ансамблем».

мент времени (скажем, $t=0$) в состояниях, изображающихся точками A_1, A_2, \dots

Будем теперь следить за дальнейшим передвижением фазовых точек, изображающих состояния этих подсистем, в течение не слишком большого промежутка времени — такого, чтобы квазизамкнутую подсистему можно было с достаточной точностью рассматривать как замкнутую. Передвижение фазовых точек будет происходить тогда согласно уравнениям механики, содержащим координаты и импульсы только частиц подсистемы.

Ясно, что в каждый момент времени t с тем же правом, что и в момент $t=0$, все эти точки будут распределены в фазовом пространстве согласно той же функции распределения $\rho(p, q)$. Другими словами, передвигаясь с течением времени, фазовые точки остаются распределёнными с неизменной в каждом данном месте плотностью, пропорциональной соответствующему значению ρ .

Чисто формальным образом это передвижение фазовых точек можно рассматривать как стационарное течение «газа» в $2s$ -мерном фазовом пространстве и применить к нему известное уравнение непрерывности, выражающее собой неизменность общего числа «частиц» (в данном случае — фазовых точек) газа. Обычное уравнение непрерывности имеет вид

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

(ρ — плотность, \mathbf{v} — скорость газа), а для стационарного течения ($\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$):

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

Обобщение последнего на случай многомерного пространства гласит, очевидно:

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0.$$

В данном случае «координатами» x_i являются координаты q и импульсы p , а «скоростями» $v_i = \dot{x}_i$ — производные по времени \dot{q} и \dot{p} , определяемые уравнениями механики. Таким образом, имеем:

$$\sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] = 0.$$

Раскрывая производные, пишем:

$$\sum_{i=1}^s \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0. \quad (3,1)$$

Написав уравнения механики в форме Гамильтона

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i},\end{aligned}$$

где $H = H(p, q)$ — функция Гамильтона рассматриваемой подсистемы, мы видим, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Поэтому второй член в (3,1) тождественно обращается в нуль. Первый же член есть не что иное как полная производная от функции распределения по времени. Таким образом, имеем:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (3,2)$$

Мы приходим, следовательно, к существенному выводу, что функция распределения постоянна вдоль фазовых траекторий подсистемы (так называемая *теорема Лиувилля*); напомним, что поскольку мы говорим о квазизамкнутых подсистемах, то полученный результат справедлив лишь для не слишком больших промежутков времени, в течение которых подсистема с достаточной точностью ведёт себя как замкнутая.

§ 4. Роль энергии

Из теоремы Лиувилля непосредственно следует, что функция распределения должна выражаться лишь через такие комбинации переменных p, q , которые при движении подсистемы, как замкнутой, остаются постоянными. Это — так называемые механические инварианты или интегралы движения, являющиеся, как известно, первыми интегралами уравнений движения. Можно, следовательно, сказать, что функция распределения, являясь функцией механических инвариантов, сама есть интеграл движения.

Оказывается, далее, возможным чрезвычайно сузить число интегралов движения, от которых может зависеть функция распределения. Для этого надо учесть, что распределение ρ_{12} для совокупности двух подсистем равно произведению функций распределения ρ_1 и ρ_2 этих подсистем в отдельности: $\rho_{12} = \rho_1 \rho_2$ (см. (2,1)). Поэтому

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \quad (4,1)$$

т. е. логарифм функции распределения есть величина аддитивная. Мы приходим, следовательно, к заключению, что логарифм функции

распределения должен быть не просто интегралом движения, но и аддитивным интегралом движения.

Как известно из механики, существует всего семь независимых аддитивных интегралов движения: энергии, три компоненты вектора импульса и три компоненты вектора момента импульса. Обозначим эти величины для a -й подсистемы (как функции координат и импульсов её частиц) соответственно посредством $E_a(p, q)$, $P_a(p, q)$, $M_a(p, q)$. Единственная аддитивная же комбинация этих величин есть линейная комбинация вида

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \gamma P_a(p, q) + \delta M_a(p, q) \quad (4,2)$$

с постоянными коэффициентами α_a , β , γ , δ , причём β , γ , δ должны быть одинаковыми для всех подсистем данной замкнутой системы.

К подробному изучению распределения (4,2) мы вернёмся в дальнейшем (глава III). Здесь же для нас существенно лишь следующее обстоятельство. Коэффициент α_a есть просто нормировочная постоянная, определяющаяся условием $\int \rho_a dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$. Постоянные же β , γ , δ — всего семь независимых величин — могут, очевидно, быть определены по семи же постоянным значениям аддитивных интегралов движения всей замкнутой системы.

Таким образом, мы приходим к важнейшему для статистики выводу. Значения аддитивных интегралов движения — энергии, импульса и момента — полностью определяют статистические свойства замкнутой системы, т. е. статистические распределения любых её подсистем, а с ними и средние значения любых их физических величин. Эти семь аддитивных интегралов движения заменяют собой то невообразимое множество данных (начальных условий), которое требовалось бы при механическом подходе.

Изложенные соображения непосредственно позволяют составить для замкнутой системы простую функцию распределения, пригодную для описания её статистических свойств. Поскольку, как мы теперь знаем, значения неаддитивных интегралов движения не оказывают влияния на эти свойства, то для описания последних можно воспользоваться любой функцией ρ , зависящей только от значений аддитивных интегралов движения системы и удовлетворяющей теореме Лиувилля. Простейшей такой функцией является функция, равная $\rho = \text{const}$ для всех точек фазового пространства, соответствующих заданным постоянным значениям энергии (E_0), импульса (P_0) и момента (M_0) системы (вне зависимости от значений неаддитивных интегралов), и $\rho = 0$ для всех прочих точек. Ясно, что определённая таким образом функция во всяком случае остаётся постоянной вдоль фазовой траектории системы, т. е. удовлетворяет теореме Лиувилля.

Данная формулировка, впрочем, не вполне точна. Дело в том, что точки, определяемые уравнениями

$$E(p, q) = E_0, \quad P(p, q) = P_0, \quad M(p, q) = M_0, \quad (4,3)$$

образуют некоторое многообразие всего $2s - 7$ измерений (а не $2s$ измерений, как фазовый объём). Поэтому, для того чтобы интеграл $\int \rho dp dq$ был отличен от нуля, функция $\rho(p, q)$ должна обращаться в этих точках в бесконечность. Правильная запись функции распределения замкнутой системы гласит:

$$\rho = \text{const } \delta(E - E_0) \delta(P - P_0) \delta(M - M_0). \quad (4,4)$$

Наличие δ -функций¹⁾ обеспечивает обращение ρ в нуль во всех точках фазового пространства, в которых хотя бы одна из величин E, P, M не равна своему заданному значению E_0, P_0, M_0 . Интеграл же от ρ по всякому фазовому объёму, заключающему в себе хотя бы часть указанного выше многообразия точек, конечен. Распределение (4,4) называется *микростатистическим*²⁾.

Импульс и момент замкнутой системы связаны с её движением как целого — равномерным поступательным движением и равномерным вращением. Поэтому мы можем сказать, что статистическое состояние системы, совершающей заданное движение, зависит только от её энергии. Благодаря этому энергия приобретает в статистике совершенно исключительную роль.

Для того чтобы в дальнейшем совсем исключить из рассмотрения момент и импульс, можно применить следующий приём: будем представлять себе систему заключённой в твёрдый «ящик» и пользоваться системой координат, в которой «ящик» покоится. В таких условиях момент и импульс вообще не будут уже являться интегралами движения, и единственным аддитивным интегралом движения останется энергия; в то же время на статистических свойствах малых частей системы (подсистем) наличие «ящика», очевидно, вообще не скажется. Поэтому для логарифмов функций распределения подсистем будем иметь вместо (4,2) ещё более простые выражения

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q). \quad (4,5)$$

Микростатистическое же распределение для всей системы напишется в виде

$$\rho = \text{const } \delta(E - E_0). \quad (4,6)$$

1) Спределение и свойства δ -функции — см., например, «Квантовая механика», часть 1, § 5.

2) Подчеркнём лишний раз, что это распределение отнюдь не является истинным статистическим распределением замкнутой системы. Признание его истинным эквивалентно утверждению, что фазовая траектория замкнутой системы в течение достаточно длительного времени пройдёт сколь угодно близко к любой точке многообразия, определяемого уравнениями (4,3). Но такое утверждение (известное под названием *эргодической гипотезы*) в общем случае заведомо неправильно.

До сих пор мы предполагали, что вся замкнутая система находится в статистическом равновесии. Другими словами, мы рассматривали её в течение времён, больших по сравнению с её временем релаксации.

На практике, однако, обычно возникает необходимость рассматривать систему в течение времён, сравнимых или даже малых по сравнению со временем релаксации. Для больших систем это оказывается возможным благодаря существованию наряду с полным статистическим равновесием всей замкнутой системы так называемых неполных (или частичных) равновесий.

Дело в том, что время релаксации растёт с увеличением размеров системы. В силу этого обстоятельства отдельные малые части системы сами по себе приходят в равновесное состояние значительно быстрее, чем происходит установление равновесия между различными малыми частями. Это значит, что каждая малая часть системы описывается своей функцией распределения вида (4,2), но значения параметров распределения β , γ , δ различны для разных частей. В таком случае говорят, что система находится в *неполном равновесии*. С течением времени неполное равновесие постепенно переходит в полное, причём параметры β , γ , δ для каждой малой части, медленно изменяясь со временем, в конце концов становятся одинаковыми вдоль всей замкнутой системы.

Часто приходится иметь дело с неполными равновесиями также и другого рода. Это — неполные равновесия, происхождение которых связано не с большой разницей в длительности времён релаксации для всей системы и её малых частей, а с разницей в скоростях всевозможных процессов, идущих во всей системе. Наглядным примером может явиться неполное равновесие в смеси нескольких веществ, между которыми идёт химическая реакция. Благодаря сравнительно медленности течения химических реакций равновесие по отношению к движению молекул устанавливается, вообще говоря, значительно быстрее, чем равновесие по отношению ко взаимным превращениям молекул, т. е. по отношению к составу смеси. Это обстоятельство даёт возможность рассматривать неполные равновесия смеси как равновесия при заданном (в действительности неравновесном) её химическом составе.

Наличие неполных равновесий позволяет ввести понятие о «макроскопических состояниях» системы. Именно, в отличие от механического микроскопического описания (т. е. задания координат и импульсов всех частиц системы), макроскопическим называется описание системы заданием средних значений физических величин, определяющих то или иное её неполное равновесие. Например, это могут быть средние значения величин, характеризующих отдельные достаточно малые, но макроскопические части системы, каждую из которых можно считать находящейся в некотором своём частном равновесии.

§ 5. Статистическая матрица

Переходя к вопросу об особенностях квантовой статистики, отметим, прежде всего, что чисто механический подход к задаче об определении поведения макроскопического тела в квантовой механике, разумеется, столь же безнадежен, как и в классической механике. При таком подходе требовалось бы решать уравнение Шредингера для системы, состоящей из всех частиц тела, — задача, если можно так выразиться, ещё более безнадежная, чем интегрирование классических уравнений движения. Но даже, если бы оказалось возможным в том или ином случае найти общее решение уравнения Шредингера, было бы абсолютно невозможным выбрать и записать удовлетворяющее данным конкретным условиям задачи частное решение, характеризующееся определёнными значениями грандиозного числа различных квантовых чисел. Больше того, мы увидим ниже, что для макроскопического тела понятие о стационарных состояниях вообще становится в известном смысле условным, — обстоятельство, имеющее существенное принципиальное значение.

Выясним предварительно некоторые особенности, которые характеризуют с чисто квантовомеханической точки зрения макроскопические тела по сравнению с системами, состоящими из сравнительно малого числа частиц.

Эти особенности сводятся к необычайной густоте распределения уровней в спектре собственных значений энергии макроскопического тела. Причину такой густоты легко понять, если заметить, что благодаря колоссальному числу частиц в теле всякая энергия может быть, грубо говоря, «распределена» по различным частицам бесчисленным числом способов. Связь этого обстоятельства с густотой уровней становится в особенности ясной, если рассмотреть для примера макроскопическое тело, представляющее собой «газ» из N совершенно невзаимодействующих частиц, заключённых в некотором объёме. Уровни энергии такой системы представляют собой просто суммы энергий отдельных частиц, причём энергия каждой частицы пробегает бесконечный ряд дискретных значений¹⁾. Ясно, что, выбирая всеми различными способами значения N членов этой суммы, мы получим во всяком сколько-нибудь заметном конечном участке спектра огромное число возможных значений энергии системы, которые, следовательно, будут расположены очень близко друг к другу.

Можно показать (см. (7,18)), вообще, что число уровней в заданном конечном интервале энергетического спектра макроскопического тела возрастает с увеличением числа содержащихся в нём частиц по экспоненциальному закону, а расстояния между уровнями выражаются

1) Интервалы между соседними уровнями энергии отдельной частицы обратно пропорциональны квадрату линейных размеров L объёма, в котором она заключена ($\sim \hbar^2/mL^2$, где m — масса частицы, \hbar — квантовая постоянная).

числами вида 10^{-N} (где N — число порядка величины числа частиц в теле), безразлично в каких единицах, так как разница между различными единицами энергии совершенно не существенна для такого чудовищно малого числа¹⁾.

Вследствие чрезвычайной густоты уровней макроскопическое тело никогда не может фактически находиться в строго стационарном состоянии. Прежде всего ясно, что значение энергии системы во всяком случае будет «размытым» на величину порядка энергии взаимодействия системы с окружающими телами. Но последняя неизмеримо велика по сравнению с расстояниями между уровнями, причём не только для «квазизамкнутых» подсистем, но и для таких систем, которые мы со всякой иной точки зрения могли бы считать строго замкнутыми. В природе, разумеется, нет полностью замкнутых систем, взаимодействие которых с любым другим телом равно в точности нулю; всякое же фактически остающееся взаимодействие, которое может быть даже настолько малым, что не отражается ни на каких других свойствах системы, будет всё ещё чрезвычайно велико по сравнению с исчезающе малыми интервалами её энергетического спектра.

Но и помимо этого существует другая глубокая причина, в силу которой макроскопическое тело не может фактически находиться в стационарном состоянии. Как известно из квантовой механики, состояние квантовомеханической системы, описываемое некоторой волновой функцией, возникает в результате некоторого процесса взаимодействия этой системы с другой системой, которая с достаточной точностью подчиняется классической механике. Особыми свойствами обладает при этом возникновение стационарного состояния. Здесь необходимо различать между значением энергии системы до взаимодействия E и энергией E' состояния, возникающего в результате взаимодействия. Как известно²⁾, неточности ΔE и $\Delta E'$ величин E и E' связаны с продолжительностью Δt процесса взаимодействия соотношением

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \frac{h}{\Delta t}.$$

Обе погрешности ΔE и $\Delta E'$, вообще говоря, одинакового порядка величины, и анализ показывает, что нельзя добиться, чтобы было

1) Следует оговорить, что изложенные рассуждения неприменимы к самому начальному участку энергетического спектра; расстояния между первыми уровнями энергии макроскопического тела могут даже оказаться не зависящими от размеров тела, например в электронном спектре в диэлектрике, — см. § 69. Это обстоятельство, однако, совершенно не существенно для дальнейших выводов: будучи отнесены к одной частице, расстояния между первыми уровнями для макроскопического тела ничтожно малы, и указанная в тексте густота уровней достигается уже при совершенно незначительных, отнесённых к одной частице, энергиях.

2) См., например, «Квантовая механика», часть 1, § 44.

$\Delta E' \ll \Delta E$. Поэтому можно утверждать, что и $\Delta E' \sim h/\Delta t$. Но для того чтобы состояние можно было рассматривать как стационарное, неточность $\Delta E'$ должна во всяком случае быть малой по сравнению с расстояниями до соседних уровней. В силу чрезвычайной малости последних мы видим, что для приведения макроскопического тела в какое-либо определённое стационарное состояние потребовалось бы неизмеримо большое время $\Delta t \sim h/\Delta E'$. Другими словами, мы снова приходим к выводу о невозможности осуществления строго стационарных состояний макроскопического тела.

Вообще описание состояния макроскопического тела с помощью волновой функции неосуществимо, ибо фактически возможный запас данных о состоянии такого тела далеко не соответствует полному набору данных, необходимому для построения волновой функции состояния. Положение здесь в известном смысле аналогично тому, которое имеет место в классической статистике, где невозможность учёта начальных условий для всех частиц тела приводит к невозможности точного механического описания его поведения; аналогия, правда, неполная, так как невозможность полного квантовомеханического описания и отсутствие волновой функции, описывающей макроскопическое тело, могут, как мы видели, иметь гораздо более глубокие основания.

Квантовомеханическое описание, основанное на неполном наборе данных о системе, осуществляется, как известно, посредством так называемой *матрицы плотности*¹⁾. Знание матрицы плотности позволяет вычислять среднее значение любой величины, характеризующей систему, а также вероятности различных значений этих величин. Неполнота описания заключается при этом в том, что результаты различного рода измерений, которые можно предсказать на основании знания матрицы плотности с некоторой долей вероятности, могли бы, возможно, быть предсказаны с большей или даже полной достоверностью на основании полного набора сведений о системе, достаточного для построения её волновой функции.

Мы не станем выписывать здесь известных из квантовой механики формул, относящихся к матрице плотности в координатном представлении, так как это представление фактически не применяется в статистике. Покажем, однако, заново, каким образом можно непосредственно ввести матрицу плотности в энергетическом представлении, необходимом для статистических применений.

Рассмотрим некоторую подсистему и введём понятие о её «стационарных состояниях» как о состояниях, получающихся при полном пренебрежении всеми взаимодействиями данной подсистемы с окружающими частями замкнутой системы. Пусть $\psi_n(q)$ будут нормированные волновые функции этих состояний (без временного множи-

1) См. «Квантовая механика», часть I, § 12.

теля), где q условно обозначает совокупность всех координат подсистемы, а индекс n — совокупность всех квантовых чисел, отличающих различные стационарные состояния; энергии этих состояний будем обозначать посредством E_n .

Предположим, что в данный момент времени подсистема находится в некотором полно описанном состоянии с волновой функцией Ψ . Последнюю можно разложить по образующим полную систему функциям $\psi_n(q)$. Напишем это разложение в виде

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (5,1)$$

Среднее значение любой величины f в данном состоянии может быть как известно, вычислено по коэффициентам c_n с помощью формулы

$$\bar{f} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m f_{nm}, \quad (5,2)$$

где

$$f_{nm} = \int \psi_n^* f \psi_m dq \quad (5,3)$$

— матричные элементы величины f (f — соответствующий ей оператор).

Переход от полного к неполному квантовомеханическому описанию подсистемы можно рассматривать в некотором смысле как усреднение по её различным Ψ -состояниям. В результате такого усреднения произведения $c_n^* c_m$ дадут двойной (по двум индексам) набор некоторых величин, которые мы обозначим посредством w_{mn} и которые не могут уже быть выражены в виде произведений каких-либо величин, образующих ординарный набор. Среднее значение величины f выразится теперь формулой вида

$$\bar{f} = \sum_m \sum_n w_{mn} f_{nm}. \quad (5,4)$$

Совокупность величин w_{mn} (вообще говоря, функций времени) и представляет собой матрицу плотности в энергетическом представлении; в статистике её называют *статистической матрицей*¹⁾.

Если рассматривать w_{mn} как матричные элементы некоторого «статистического оператора» \hat{w} , то сумма $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ будет диагональным матричным элементом произведения операторов $\hat{w}\hat{f}$, а среднее значение \bar{f} напишется в виде следа (суммы диагональных элементов)

1) Мы говорим об энергетическом представлении, так как именно оно обычно применяется в статистике. Однако до сих пор мы ещё нигде не пользовались непосредственно тем, что ψ_n — волновые функции стационарных состояний. Ясно поэтому, что тем же самым способом можно определить матрицу плотности по отношению к любой полной системе волновых функций.

этого оператора

$$\bar{f} = \sum_n (\hat{\omega} \hat{f})_{nn} = \text{Sp} (\hat{\omega} \hat{f}). \quad (5,5)$$

Такая форма записи обладает тем преимуществом, что даёт возможность производить вычисления с помощью произвольного полного набора взаимно ортогональных и нормированных волновых функций: как известно, след оператора не зависит от выбора системы функций, по отношению к которым определяются матричные элементы¹⁾.

Аналогичным образом видоизменяются и другие квантовомеханические выражения, в которые входят величины c_n — всякий раз произведения $c_n^* c_m$ должны заменяться на «усреднённые значения» ω_{nn} :

$$c_n^* c_m \rightarrow \omega_{nm}.$$

Так, вероятность подсистеме находиться в n -м состоянии будет равна соответствующему диагональному элементу ω_{nn} матрицы плотности (вместо квадрата модуля $c_n^* c_n$). Очевидно, что эти элементы, которые мы будем обозначать ниже посредством ω_n , всегда положительны

$$\omega_n = \omega_{nn} > 0 \quad (5,6)$$

и удовлетворяют условию нормировки

$$\text{Sp} \hat{\omega} = \sum_n \omega_n = 1 \quad (5,7)$$

(соответствующему условию $\sum_n |c_n|^2 = 1$).

Необходимо подчеркнуть, что усреднение по различным Ψ -состояниям, которое мы ввели с целью сделать наглядным переход от полного квантовомеханического описания к неполному, имеет лишь весьма условный смысл. В частности, было бы совершенно неправильным считать, что описание с помощью матрицы плотности соответствует тому, что подсистема может с различными вероятностями находиться в различных Ψ -состояниях, а производимое усреднение есть усреднение по этим вероятностям; такое утверждение вообще противоречило бы основным принципам квантовой механики.

Состояния квантовомеханической системы, описывающиеся волновыми функциями, иногда называют «чистыми состояниями» в отличие от «смешанных состояний», описывающихся матрицей плотности.

1) См. «Квантовая механика», часть I, § 91; доказательство, приведённое для матриц представления группы, применимо в том же виде к матрицам любых операторов.

Следует, однако, предостеречь от неправильного понимания последних в указанном выше смысле¹⁾.

Усреднение с помощью статистической матрицы, определяемое формулой (5,4), имеет двоякую природу. Оно включает в себя как усреднение, связанное с вероятностным характером квантового описания — даже наиболее полного — самого по себе, так и статистическое усреднение, необходимость в котором возникает в результате неполноты наших сведений о рассматриваемом объекте. В случае «чистого состояния» остаётся лишь первое усреднение, в статистических же случаях всегда присутствуют оба элемента усреднения. Необходимо, однако, иметь в виду, что эти элементы отнюдь не могут быть отделены друг от друга; всё усреднение производится единым образом, и его невозможно представить как результат последовательно производимых чисто квантовомеханического и чисто статистического усреднений.

Статистическая матрица заменяет в квантовой статистике функцию распределения классической статистики. Всё сказанное в предыдущих параграфах применительно к классической статистике по поводу практически определённого характера делаемых ею предсказаний полностью относится и к квантовой статистике. Изложенное в § 2 доказательство стремления к нулю (при увеличении числа частиц) относительных флуктуаций аддитивных физических величин вообще не использовало каких-либо особенностей, специфических для классической механики, и потому полностью относится и к квантовому случаю. Мы можем, следовательно, попрежнему утверждать, что макроскопические величины остаются практически равными своим средним значениям.

В классической статистике функция распределения $\rho(p, q)$ непосредственно даёт распределение вероятностей различных значений координат и импульсов частиц тела. В квантовой же статистике это не так: величины ω_n дают лишь вероятности найти тело в том или ином квантовом состоянии, без всякого непосредственного указания на значения координат или импульсов частиц.

В силу самой природы квантовой механики, в основанной на ней статистике речь может идти лишь о нахождении распределения вероят-

1) Укажем критерий, позволяющий по виду матрицы плотности узнать, имеем ли мы дело с «чистым» или «смешанным» состоянием. В чистом случае элементы ω_{mn} должны выражаться в виде произведений $c_n^* c_m$. Поэтому будем иметь:

$$(\omega^2)_{mn} = \sum_k \omega_{mk} \omega_{kn} = \sum_k c_k^* c_m c_n^* c_k = c_m c_n^* \sum_k |c_k|^2 = c_m c_n^*$$

или

$$(\omega^2)_{mn} = \omega_{mn}.$$

т. е. квадрат матрицы плотности должен быть равен ей самой.

ностей для координат и импульсов в отдельности, а не тех и других вместе, поскольку координаты и импульсы частицы вообще не могут одновременно иметь определённых значений. Искомые распределения вероятностей должны учитывать как статистическую неопределённость, так и неопределённость, присущую квантовомеханическому описанию самому по себе. Для нахождения этих распределений снова воспользуемся применённым выше способом рассуждений. Предположим сначала, что тело находится в чистом квантовомеханическом состоянии с волновой функцией (5,1). Распределение вероятностей для координат определяется при этом квадратом модуля:

$$|\Psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m,$$

так что вероятность координатам иметь значения в данном интервале $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_s$ равна $d\omega_q = |\Psi|^2 dq$. Переход к смешанному состоянию производится путём замены произведений $c_n^* c_m$ элементами ω_{mn} статистической матрицы, в результате чего $|\Psi|^2$ переходит в сумму

$$\sum_n \sum_m \omega_{mn} \psi_n^* \psi_m.$$

Но по определению матричных элементов можно написать:

$$\sum_m \omega_{mn} \psi_m = \hat{\omega} \psi_n.$$

Поэтому

$$\sum_n \sum_m \omega_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{\omega} \psi_n.$$

Таким образом, находим следующую формулу для распределения вероятностей по координатам:

$$d\omega_q = \sum_n \psi_n^* \hat{\omega} \psi_n \cdot dq. \quad (5,8)$$

В написанном в такой форме выражении можно пользоваться в качестве функций ψ_n любой полной системой нормированных волновых функций.

Далее, определим распределение вероятностей для импульсов. Квантовые состояния, в которых все импульсы имеют определённые значения, соответствуют свободному движению всех частиц. Обозначим волновые функции этих состояний посредством $\psi_p(q)$, где индекс p условно обозначает совокупность значений всех импульсов. Как мы знаем, диагональные элементы матрицы плотности представляют собой вероятности нахождения системы в соответствующих квантовых состояниях. Поэтому, определив матрицу плотности по отношению

к системе функций ψ_p , мы получим искомое распределение вероятностей для импульсов по формуле¹⁾

$$d\omega_p = \omega_{pp} dp = dp \cdot \int \psi_p^* \hat{\omega} \psi_p dq, \quad (5,9)$$

где $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$.

Любопытно, что оба распределения — по координатам и по импульсам — могут быть получены интегрированием одной и той же функции

$$I = \psi_p^*(q) \hat{\omega} \psi_p(q). \quad (5,10)$$

Проинтегрировав её по dq , мы получим распределение по импульсам. Проинтегрировав же по dp , мы получим распределение по координатам (выражение (5,8) с функциями ψ_p в качестве полной системы волновых функций). Подчеркнём, однако, что это отнюдь не означает, что функцию (5,10) можно рассматривать как распределение вероятностей для координат и импульсов одновременно; не говоря уже о том, что такая точка зрения вообще противоречила бы основным принципам квантовой механики, выражение (5,10) является комплексным.

§ 6. Статистическое распределение в квантовой статистике

В квантовой механике можно доказать теорему, полностью аналогичную теореме Лиувилля, полученной в § 3 на основании классической механики.

Для этого выведем предварительно общее квантовомеханическое уравнение, определяющее производную по времени от статистической матрицы любой (замкнутой) системы²⁾. Следуя методу, применённому в предыдущем параграфе, предположим сначала, что система находится в «чистом» состоянии с волновой функцией, представленной в виде ряда (5,1). Ввиду замкнутости системы её волновая функция будет иметь такой же вид и во все последующие моменты времени, причём только коэффициенты c_n будут теперь функциями времени, пропорциональными множителям $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ ³⁾. Поэтому имеем:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_m = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) c_n^* c_m.$$

1) Функции ψ_p предполагаются нормированными на δ -функции всех импульсов.

2) В предыдущем параграфе мы говорили о матрице плотности подсистемы, имея в виду её основные статистические применения. Разумеется, матрицей плотности может описываться и замкнутая система, находящаяся в «смешанном» состоянии.

3) В этой книге \hbar обозначает везде постоянную Планка, делённую на 2π .

Переход к статистической матрице в общем случае смешанных состояний производится теперь путём замены произведений $\hat{c}_n^* \hat{c}_m$ на w_{mn} . Таким образом, получаем искомое уравнение

$$\dot{w}_{mn} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) w_{mn}. \quad (6,1)$$

Это уравнение можно переписать в общем операторном виде, заметив, что

$$(E_n - E_m) w_{mn} = \sum_l (w_{ml} H_{ln} - H_{ml} w_{ln}),$$

где H_{mn} — элементы матрицы гамильтониана \hat{H} системы, диагональной в принятом нами энергетическом представлении. Поэтому

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{\hbar} (\hat{w} \hat{H} - \hat{H} \hat{w}). \quad (6,2)$$

(Обратим внимание на то, что это выражение отличается знаком от обычного квантовомеханического выражения для оператора производной от величины по времени).

Мы видим, что для того, чтобы производная по времени от статистической матрицы обращалась в нуль, оператор \hat{w} должен коммутировать с гамильтонианом системы. Этот результат и представляет собой квантовомеханический аналог теоремы Лиувилля: в классической механике требование стационарности функции распределения приводит к тому, что w оказывается интегралом движения; коммутирование же оператора какой-либо величины с гамильтонианом как раз и является квантовомеханическим выражением сохранения этой величины.

В интересующем нас энергетическом представлении условие стационарности формулируется в особенности просто: как видно из (6,1), матрица w_{mn} должна быть диагональной, — опять-таки в соответствии с обычным матричным выражением квантовомеханической сохранности величины (матрица сохраняющейся величины приводится к диагональному виду одновременно с гамильтонианом).

Подобно тому как это было сделано в § 3, мы можем теперь применить полученные результаты к квазизамкнутым подсистемам, рассматривая промежутки времени, в течение которых они ведут себя с достаточной точностью как замкнутые. Поскольку статистические распределения (здесь — статистические матрицы) подсистем должны быть по самому определению статистического равновесия стационарными, то мы, прежде всего, заключаем, что матрицы w_{mn} всех подсистем диагональны¹⁾. Задача об определении статистиче-

¹⁾ Поскольку это утверждение связано в известном смысле с пренебрежением взаимодействиями подсистем друг с другом, то точнее можно сказать, что недиагональные элементы w_{mn} стремятся к нулю по мере уменьшения относительной роли этих взаимодействий, а следовательно, по мере увеличения числа частиц в подсистемах.

ского распределения сводится, следовательно, к вычислению вероятностей $w_n = w_{nm}$, которые и представляют собой «функцию распределения» в квантовой статистике. Формула (5,4) для среднего значения какой-либо величины f упрощается и гласит:

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nm}; \quad (6,3)$$

в неё входят теперь только диагональные матричные элементы f_{nn} .

Далее, учитывая, что w должно быть квантовомеханическим «интегралом движения» и используя квазинезависимость подсистем, совершенно аналогично выводу формулы (4,5) найдём, что логарифм функции распределения подсистем должен иметь вид

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)} \quad (6,4)$$

(индекс a отличает различные подсистемы). Таким образом, вероятности w_n могут быть выражены в виде функции только от величины уровня энергии: $w_n = w(E_n)$.

Наконец, полностью сохраняют свою силу все изложенные в § 4 соображения о роли аддитивных интегралов движения, в особенности энергии, как определяющих все статистические свойства замкнутой системы. Это снова даёт возможность составить для замкнутой системы простую функцию распределения, пригодную для описания её статистических свойств, хотя отнюдь и не являющуюся (как и в классическом случае) истинной функцией распределения.

Для математической формулировки этого «квантового микроканонического распределения» надо применить следующий приём. Имея в виду «почти непрерывность» энергетического спектра макроскопических тел, введём понятие о числе квантовых состояний замкнутой системы, «приходящихся» на определённый бесконечно малый интервал значений её энергии¹⁾. Обозначим это число посредством $d\Gamma$; оно играет здесь роль, аналогичную роли элемента фазового объёма $dp dq$ в классическом случае.

Если рассматривать замкнутую систему как состоящую из подсистем, пренебрегая при этом взаимодействием последних, то каждое состояние системы в целом можно характеризовать заданием состояний всех отдельных подсистем, и число $d\Gamma$ представится в виде произведения

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \quad (6,5)$$

чисел $d\Gamma_a$ квантовых состояний подсистем (таких, чтобы сумма энер-

¹⁾ Напомним, что мы условились (§ 4) полностью исключать из рассмотрения импульс и момент системы как целого, для чего достаточно представлять себе систему заключённой в твёрдый «ящик», рассматриваемый в системе координат, в которой он покоится.

гий всех подсистем лежала как раз в рассматриваемом интервале значений энергии всей замкнутой системы).

Мы можем теперь сформулировать микроканоническое распределение в виде, аналогичном классическому выражению (4,6), написав для вероятности $d\omega$ нахождения системы в каком-либо из $d\Gamma$ состояний следующее выражение:

$$d\omega = \text{const } \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \quad (6,6)$$

§ 7. Энтропия

Будем рассматривать замкнутую систему в течение времени, большого по сравнению с её временем релаксации; тем самым подразумевается, что система находится в полном статистическом равновесии.

Проведём нижеследующие рассуждения сначала для квантовой статистики. Разделив систему на большое число макроскопических частей (подсистем), будем рассматривать какую-либо одну из них. Пусть ω_n есть функция распределения этой подсистемы; для упрощения формул будем пока опускать у ω_n (и других величин) индекс, отличающий подсистемы. С помощью функции ω_n можно, в частности, вычислить распределение вероятностей для различных значений энергии E подсистемы. Мы видели, что ω_n может быть написано как функция только от энергии $\omega_n = \omega(E_n)$ (см. (6,4)). Для того чтобы получить вероятность $W(E) dE$ подсистеме иметь энергию в интервале между E и $E + dE$, надо умножить $\omega(E)$ на число квантовых состояний с энергиями, лежащими в этом интервале; мы пользуемся здесь тем же представлением о «размазанном» энергетическом спектре, которое было введено в конце предыдущего параграфа. Обозначим посредством $\Gamma(E)$ число квантовых состояний с энергиями, меньшими и равными E ; тогда интересующее нас число состояний с энергией между E и $E + dE$ можно написать в виде

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} dE,$$

а распределение вероятностей по энергии будет:

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \omega(E). \quad (7,1)$$

Условие нормировки

$$\int W(E) dE = 1$$

означает геометрически, что площадь, заключённая под кривой $W = W(E)$ равна единице.

В соответствии с общими утверждениями, сделанными в § 1, функция $W(E)$ имеет чрезвычайно резкий максимум при $E = \bar{E}$, будучи

сколько-нибудь заметно отличной от нуля лишь в непосредственной близости от этой точки. Введём «ширину» ΔE кривой $W = W(E)$, определив её как ширину прямоугольника, высота которого равна значению функции $W(E)$ в точке максимума, а площадь равна единице:

$$W(\bar{E}) \Delta E = 1. \quad (7,2)$$

Принимая во внимание выражение (7,1), мы можем переписать это определение в виде

$$\omega(\bar{E}) \Delta \Gamma = 1, \quad (7,3)$$

где

$$\Delta \Gamma = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE} \Delta E \quad (7,4)$$

есть число квантовых состояний, соответствующее интервалу ΔE значений энергии. Об определённой таким образом величине $\Delta \Gamma$ можно сказать, что она характеризует «степень размазанности» макроскопического состояния подсистемы по её микроскопическим состояниям. Что же касается интервала ΔE , то по порядку величины он совпадает со средней флуктуацией энергии подсистемы.

Сделанные определения непосредственно переносятся в классическую статистику, но только вместо функции $\omega(E)$ надо говорить о классической функции распределения ρ , а вместо $\Delta \Gamma$ — об объёме участка фазового пространства, определяемом формулой

$$\rho(\bar{E}) \Delta p \Delta q = 1. \quad (7,5)$$

Фазовый объём $\Delta p \Delta q$ аналогично $\Delta \Gamma$ характеризует размеры той области фазового пространства, в которой данная подсистема проводит почти всё время.

Не представляет труда установить связь между $\Delta \Gamma$ и $\Delta p \Delta q$ при предельном переходе от квантовой к классической теории. Как известно из квантовой механики¹⁾, в квазиклассическом, близком к классической механике, случае можно установить определённое соответствие между объёмом какой-либо области фазового пространства и «приходящимся» на него числом квантовых состояний; именно, можно сказать, что на каждое квантовое состояние «приходится» в фазовом пространстве «клетка» с объёмом $(2\pi\hbar)^s$ (s — число степеней свободы системы). Поэтому ясно, что в квазиклассическом случае число состояний $\Delta \Gamma$ можно написать в виде

$$\Delta \Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}, \quad (7,6)$$

где s — число степеней свободы данной подсистемы. Эта формула и устанавливает искомое соответствие между $\Delta \Gamma$ и $\Delta p \Delta q$.

1) См., например, «Квантовая механика», часть 1, § 48, 52.

Величина $\Delta\Gamma$ называется *статистическим весом* макроскопического состояния подсистемы, а её логарифм

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma \quad (7,7)$$

называется *энтропией* подсистемы. В классическом случае энтропия определяется, соответственно, выражением

$$\sigma = \ln \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (7,8)$$

Определённая таким образом энтропия, как и самый статистический вес, есть безразмерная величина. Поскольку число состояний $\Delta\Gamma$ во всяком случае не меньше единицы, то энтропия не может быть отрицательной. Понятие энтропии — одно из важнейших в статистике.

Уместно отметить, что если оставаться целиком на позициях классической статистики, то никакого понятия о «числе микроскопических состояний» вообще нельзя ввести, и мы были бы принуждены определить статистический вес просто как величину $\Delta p \Delta q$. Но эта величина, как и всякий объём фазового пространства, имеет размерность произведения s -й импульсов и столько же координат, т. е. размерность s -й степени действия $[(\text{эрг} \cdot \text{сек})^s]$. Энтропия, определённая как $\ln \Delta p \Delta q$, имела бы при этом своеобразную размерность логарифма действия. Это значит, что при изменении единиц действия энтропия изменилась бы на аддитивную постоянную: если изменить единицу действия в a раз, то $\Delta p \Delta q$ перейдёт в $a^s \Delta p \Delta q$, а $\ln \Delta p \Delta q$ — в $\ln \Delta p \Delta q + s \ln a$. Поэтому в чисто классической статистике энтропия представляет собой величину, определённую лишь с точностью до аддитивной постоянной, зависящей от выбора единиц. Однозначными величинами, не зависящими от выбора единиц, являются при этом лишь разности энтропий, т. е. изменения энтропии при том или ином процессе.

С этим обстоятельством и связано появление квантовой постоянной \hbar в определении (7,8) энтропии для классической статистики. Лишь понятие о числе дискретных квантовых состояний, неизбежно связанное с отличной от нуля квантовой постоянной, позволяет ввести безразмерный статистический вес и тем самым определить энтропию как вполне однозначную величину.

Напишем определение энтропии в другом виде, выразив её непосредственно через функцию распределения. Согласно (6,4) логарифм функции распределения подсистемы имеет вид

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n.$$

Ввиду линейности этого выражения по E_n величина

$$\ln \bar{w}(\bar{E}) = \alpha + \beta \bar{E}$$

может быть написана и как среднее значение $\overline{\ln \omega(E_n)}$. Поэтому энтропию $\sigma = \ln \Delta \Gamma = - \ln \omega(E)$ (согласно (7,3)) можно написать в виде

$$\sigma = - \overline{\ln \omega(E_n)}, \quad (7,9)$$

т. е. можно определить энтропию как (взятое с обратным знаком) среднее значение логарифма функции распределения подсистемы. По смыслу среднего значения имеем:

$$\sigma = - \sum_n \omega_n \ln \omega_n; \quad (7,10)$$

это выражение можно написать в общем операторном виде, не зависящем от выбора системы волновых функций, с помощью которых определяются элементы статистической матрицы ¹⁾:

$$\sigma = - \text{Sp}(\hat{w} \ln \hat{w}). \quad (7,11)$$

Аналогичным образом в классической статистике определение энтропии может быть написано в виде

$$\sigma = - \overline{\ln [(2\pi\hbar)^s \rho]} = - \int \rho \ln [(2\pi\hbar)^s \rho] dp dq. \quad (7,12)$$

Вернёмся теперь к замкнутой системе в целом, и пусть $\Delta \Gamma_1, \Delta \Gamma_2 \dots$ — статистические веса её различных подсистем. Если каждая из подсистем может находиться в одном из $\Delta \Gamma_a$ квантовых состояний, то этому, очевидно, соответствует

$$\Delta \Gamma = \prod_a \Delta \Gamma_a \quad (7,13)$$

различных состояний системы в целом. Эта величина называется статистическим весом, а её логарифм — энтропией σ замкнутой системы. Ясно, что

$$\sigma = \sum_a \sigma_a. \quad (7,14)$$

т. е. определённая таким образом энтропия является величиной аддитивной: энтропия сложной системы равна сумме энтропий её частей.

Для ясного понимания способа определения энтропии важно иметь в виду следующее обстоятельство. Энтропию замкнутой системы (полную энергию которой обозначим как E_0), находящейся в полном статистическом равновесии, можно определить и непосредственно, не прибегая к разделению системы на подсистемы. Для этого представим себе, что рассматриваемая система является в действительности

¹⁾ Оператор $\ln \hat{w}$ в соответствии с общими правилами надо понимать как оператор, собственные значения которого равны логарифмам собственных значений оператора \hat{w} , а собственные функции совпадают с собственными функциями последнего.

лишь малой частью некоторой воображаемой очень большой системы (о которой в этой связи говорят как о «термостате» или «тепловой бане»). Термостат предполагается находящимся в полном равновесии, причём таким, чтобы средняя энергия нашей системы (являющейся теперь незамкнутой подсистемой термостата) как раз совпадала с истинным значением энергии E_0 . Тогда мы можем формально приписать нашей системе функцию распределения того же вида, что и для всякой её подсистемы, и с помощью этого распределения определить её статистический вес $\Delta\Gamma$, а с ним и энтропию, непосредственно по тем же формулам (7,3—12), которыми мы пользовались для подсистем. Ясно, что наличие термостата вообще не сказывается на статистических свойствах отдельных малых частей (подсистем) нашей системы, которые и без того не замкнуты и находятся в равновесии с остальными частями системы. Поэтому наличие термостата не изменит статистических весов $\Delta\Gamma_\alpha$ этих частей, и определённый только что указанным способом статистический вес будет совпадать с прежним определением в виде произведения (7,13).

До сих пор мы предполагали, что замкнутая система находится в полном статистическом равновесии. Теперь следует обобщить сделанные определения на системы, находящиеся в произвольных макроскопических состояниях (неполных равновесиях).

Итак, предположим, что система находится в некотором неполном равновесии, и будем рассматривать её в течение промежутков времени Δt , малых по сравнению со временем релаксации полного равновесия. Тогда для определения энтропии мы должны поступить следующим образом. Разделим мысленно систему на части, настолько малые, что их собственные времена релаксации оказались бы малыми по сравнению с промежутками времени Δt (напомним, что времена релаксации, вообще говоря, уменьшаются с уменьшением размеров системы). Такие подсистемы можно считать находящимися в течение времени Δt в некоторых своих частных равновесиях, описываемых определёнными функциями распределения. Поэтому к ним можно применить прежнее определение статистических весов $\Delta\Gamma_\alpha$ и, таким образом, вычислить их энтропии σ_α . Статистический вес $\Delta\Gamma$ всей системы определяется затем как произведение (7,13) и, соответственно, энтропия σ — как сумма энтропий σ_α .

Подчеркнём, однако, что энтропия неравновесной системы, определённая таким образом как сумма энтропий её частей (удовлетворяющих поставленному выше условию), не может быть теперь вычислена с помощью представления о термостате, без разделения системы на части. В то же время это определение вполне однозначно в том смысле, что дальнейшее разделение подсистем на ещё более мелкие части не изменит значения энтропии, поскольку каждая подсистема уже находится сама по себе в своём «полном» равновесии.

Следует в особенности обратить внимание на роль времени в определении энтропии. Энтропия есть величина, характеризующая средние

свойства тела за некоторый отличный от нуля промежуток времени Δt . Задав Δt , мы должны для определения σ мысленно разделить тело на части, настолько малые, чтобы их собственные времена релаксации были малы по сравнению с Δt . Поскольку в то же время эти части и сами должны быть макроскопическими, то ясно, что для слишком малых интервалов Δt понятие энтропии вообще теряет смысл; в частности, нельзя говорить о мгновенном её значении.

Дав, таким образом, полное определение энтропии, обратимся теперь к выяснению важнейших свойств и основного физического смысла этой величины. Для этого надо привлечь микроканоническое распределение, согласно которому для описания статистических свойств замкнутой системы можно пользоваться функцией распределения вида (6,6)

$$dw = \text{const } \delta(E - E_0) \cdot \prod_a d\Gamma_a.$$

Здесь $d\Gamma_a$ можно понимать как дифференциал функции $\Gamma_a(E_a)$, представляющей собой число квантовых состояний подсистемы с энергиями, меньшими или равными E_a ; перепишем dw в виде

$$dw = \text{const } \delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a. \quad (7,15)$$

Статистический вес $\Delta\Gamma_a$ по самому своему определению есть функция от средней энергии \bar{E}_a подсистемы; то же относится и к $\sigma_a = \sigma_a(\bar{E}_a)$. Будем теперь формально рассматривать $\Delta\Gamma_a$ и σ_a как функции истинного значения энергии E_a (те же функции, которыми они в действительности являются от \bar{E}_a). Тогда мы можем заменить в (7,15) производные $\frac{d\Gamma_a(E_a)}{dE_a}$ отношениями $\frac{\Delta\Gamma_a}{\Delta E_a}$, где $\Delta\Gamma_a$ есть понимаемая в указанном смысле функция от E_a , а ΔE_a — соответствующий $\Delta\Gamma_a$ интервал значений энергии (тоже функция от E_a). Наконец, заменив $\Delta\Gamma_a$ на $e^{\sigma_a(E_a)}$, получим:

$$dw = \text{const } \delta(E - E_0) e^{\sigma} \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a}, \quad (7,16)$$

где

$$\sigma = \sum_a \sigma_a(E_a)$$

— энтропия всей замкнутой системы, понимаемая как функция точных значений энергий её частей. Множитель e^{σ} , в экспоненте которого стоит аддитивная величина, есть очень быстро меняющаяся функция энергий E_a . По сравнению с этой функцией зависимость от энергий

величины $\prod_a \Delta E_a$ совершенно несущественна, и поэтому с очень большой точностью можно заменить (7,16) выражением

$$d\omega = \text{const} \delta(E - E_0) e^\sigma \prod_a dE_a. \quad (7,17)$$

Но $d\omega$, выраженное в виде, пропорциональном произведению дифференциалов всех dE_a , есть не что иное, как вероятность всем подсистемам иметь энергии, лежащие в заданных интервалах между E_a и $E_a + dE_a$. Таким образом, мы видим, что эта вероятность определяется энтропией системы как функцией энергий подсистем; множитель $\delta(E - E_0)$ обеспечивает равенство суммы $E = \sum E_a$ заданному значению E_0 энергии системы. Это свойство энтропии, как мы увидим в дальнейшем, лежит в основе её статистических применений.

Мы знаем, что наиболее вероятными значениями энергий E_a являются их средние значения \bar{E}_a . Это значит, что функция $\sigma(E_1, E_2, \dots)$ должна иметь при $E_a = \bar{E}_a$ максимальное возможное (при заданном значении суммы $\sum E_a = E_0$) значение. Но \bar{E}_a есть как раз те значения энергий подсистем, которые соответствуют полному статистическому равновесию системы. Таким образом, мы приходим к следующему важнейшему выводу: энтропия замкнутой системы в состоянии полного статистического равновесия имеет наибольшее возможное (при заданной энергии системы) значение.

Наконец, укажем ещё одно интересное истолкование функции $\sigma = \sigma(E)$ — энтропии какой-либо подсистемы или замкнутой системы (в последнем случае предполагается, что система находится в полном равновесии, в результате чего её энтропия может быть выражена как функция от одной лишь её полной энергии). Статистический вес $\Delta\Gamma = e^{\sigma(E)}$ по самому своему определению есть число уровней энергии, приходящихся на интервал ΔE , определённым образом характеризующий ширину распределения вероятностей по энергии. Разделив ΔE на $\Delta\Gamma$, мы, очевидно, получим среднее расстояние между соседними уровнями в данном участке (участок вблизи значения E) энергетического спектра рассматриваемой системы. Обозначив это расстояние как $D(E)$, мы можем написать:

$$D(E) = \Delta E \cdot e^{-\sigma(E)}. \quad (7,18)$$

Таким образом, функция $\sigma(E)$ определяет густоту уровней энергетического спектра макроскопической системы. Ввиду аддитивности энтропии мы можем сказать, что средние расстояния между уровнями макроскопического тела экспоненциально убывают с увеличением его размеров (т. е. числа частиц в нём).

§ 8. Закон возрастания энтропии.

Если замкнутая система не находится в состоянии статистического равновесия, то с течением времени её макроскопическое состояние будет изменяться, пока система в конце концов не придёт в состояние полного равновесия. Характеризуя каждое макроскопическое состояние системы распределением энергии между различными подсистемами, мы можем сказать, что ряд последовательно проходимых системой состояний соответствует всё более вероятному распределению энергии. Это возрастание вероятности, вообще говоря, чрезвычайно значительно в силу выясненного в предыдущем параграфе экспоненциального её характера. Именно, мы видели, что вероятность определяется выражением e^s , в экспоненте которого стоит аддитивная величина — энтропия системы. Мы можем поэтому сказать, что процессы, протекающие в неравновесной замкнутой системе, идут таким образом, что система непрерывно переходит из состояний с меньшей в состоянии с большей энтропией, пока, наконец, энтропия не достигнет наибольшего возможного значения, соответствующего полному статистическому равновесию.

Таким образом, если замкнутая система в некоторый момент времени находится в неравновесном макроскопическом состоянии, то наиболее вероятным следствием в последующие моменты времени будет монотонное возрастание энтропии системы. Это есть так называемый закон возрастания энтропии или «второй закон термодинамики».

Говоря о «наиболее вероятном» следствии, надо иметь в виду, что в действительности вероятность перехода в состояния с большей энтропией настолько подавляюще велика по сравнению с вероятностью сколько-нибудь заметного её уменьшения, что последнее вообще фактически никогда не может наблюдаться в природе. Отвлекаясь от уменьшений энтропии, связанных с совершенно ничтожными флуктуациями, мы можем поэтому сформулировать закон возрастания энтропии следующим образом: если в некоторый момент времени энтропия замкнутой системы отлична от максимальной, то в последующие моменты энтропия не убывает — увеличивается или в предельном случае остаётся постоянной.

В том, что изложенные простые формулировки соответствуют реальной действительности, — нет никакого сомнения; они подтверждаются всеми нашими ежедневными наблюдениями. Однако при более внимательном рассмотрении вопроса о физической природе и происхождении этих закономерностей обнаруживаются существенные затруднения, в известной мере до настоящего времени ещё не преодоленные.

Прежде всего, если мы попытаемся применить статистику к миру как целому, рассматриваемому как единая замкнутая система, то мы сразу же столкнёмся с разительным противоречием между теорией и опытом. Согласно результатам статистики вселенная должна была бы

находиться в состоянии полного статистического равновесия. Точнее, должна была бы находиться в равновесии любая сколь угодно большая, но конечная её область, время релаксации которой во всяком случае конечно. Между тем ежедневный опыт убеждает нас в том, что свойства природы не имеют ничего общего со свойствами равновесной системы, а астрономические данные показывают, что то же самое относится и ко всей доступной нашему наблюдению колоссальной области вселенной.

Можно было бы попытаться устранить это противоречие, предположив, что наблюдаемая нами часть вселенной есть не что иное, как некоторая грандиозная флуктуация в равновесной как целое системе (так называемая «*флуктуационная гипотеза*»). То обстоятельство, что нам удалось наблюдать такую колоссальную флуктуацию, можно было бы объяснить тем, что осуществление такой флуктуации и является необходимым условием для существования наблюдателя (условием, делающим возможным биологическое развитие организмов). Этот аргумент, однако, не выдерживает никакой критики, так как неизмеримо большей вероятностью обладала бы флуктуация, скажем, в объёме одной лишь солнечной системы, что во всяком случае было бы уже достаточным для обеспечения возможности существования наблюдателя.

Критикуя «флуктуационную гипотезу», следует в то же время отметить, что она сыграла в своё время прогрессивную роль, будучи выдвинута Л. Больцманом в противовес антинаучной точке зрения, что вселенная была «создана» в некоторый момент времени, а в настоящее время постепенно приближается к тепловому равновесию.

Это противоречие между действительным поведением вселенной и требованиями статистики, как и всякое противоречие между теорией и хорошо поставленным экспериментом, указывает на полную неприменимость теории к исследуемому объекту — миру как целому. Сразу же подчеркнём, что ввиду доказанной таким образом неприменимости теории заведомо бессмысленно пытаться делать из неё выводы о поведении вселенной в будущем. В частности, совершенно не обоснованы какие бы то ни было заключения о том, что вселенная должна в будущем прийти в состояние статистического равновесия — так называемой «тепловой смерти». Такой вывод, кстати сказать, неизбежно следовал бы и из упомянутой выше «флуктуационной гипотезы», так как всякая флуктуация, сколь бы велика она ни была, должна в конце концов исчезнуть, приведя вновь к тому состоянию равновесия, из которого она и произошла.

Выход из создающегося таким образом противоречия можно искать в общей теории относительности. Дело в том, что при рассмотрении больших областей вселенной важную роль начинают играть существующие в них гравитационные поля. Как известно, согласно общей теории относительности последние представляют собой не что иное, как изменение пространственно-временной метрики,

описывающейся метрическим тензором g_{ik} . При изучении статистических свойств тел метрические свойства пространства-времени можно в известном смысле рассматривать как «внешние условия», в которых эти тела находятся. Но утверждение о том, что замкнутая система должна в течение достаточно длительного времени перейти в состояние равновесия, разумеется, относится лишь к системе, находящейся в стационарных внешних условиях. Метрический же тензор g_{ik} является, вообще говоря, функцией не только от координат, но и от времени, так что «внешние условия» отнюдь не являются в данном случае стационарными. При этом существенно, что гравитационное поле не может быть само включено в состав замкнутой системы ввиду того, что при этом обратились бы в тождество законы сохранения, являющиеся, как мы видели, основой статистики. Благодаря этому в общей теории относительности мир как целое должен рассматриваться не как замкнутая система, а как система, находящаяся в переменном гравитационном поле; в связи с этим применение закона возрастания энтропии не приводит к выводу о необходимости статистического равновесия.

Таким образом, в изложенной части вопроса о мире как целом ясны по крайней мере физические корни кажущихся противоречий. Этим, однако, ещё не исчерпываются затруднения, возникающие при обосновании закона возрастания энтропии.

Как известно, классическая механика сама по себе полностью симметрична по отношению к обоим направлениям времени. Уравнения механики остаются неизменными при замене времени t на $-t$; поэтому, если эти уравнения допускают какое-либо движение, то они же допускают и прямо противоположное, при котором механическая система проходит через те же самые конфигурации в обратном порядке. Естественно, что такая симметрия должна сохраниться и в основанной на классической механике статистике. Поэтому, если возможен какой-либо процесс, сопровождающийся возрастанием энтропии замкнутой макроскопической системы, то должен быть возможен и обратный процесс, при котором энтропия системы убывает. Приведённая выше формулировка закона возрастания энтропии сама по себе ещё не противоречит этой симметрии, так как в ней идёт речь лишь о наиболее вероятном следствии макроскопически описанного состояния. Другими словами, если дано некоторое неравновесное макроскопическое состояние, то закон возрастания энтропии утверждает лишь, что из всех микроскопических состояний, удовлетворяющих данному макроскопическому описанию, подавляющее большинство приведёт в следующие моменты времени к возрастанию энтропии.

Противоречие — и весьма глубокое — возникает, однако, если обратить внимание на другую сторону этого вопроса. Формулируя закон возрастания энтропии, мы говорили о наиболее вероятном следствии заданного в некоторый момент времени макроскопического

состояния. Но это состояние само должно было возникнуть из каких-то других состояний в результате происходящих в природе процессов. Симметрия по отношению к обоим направлениям времени означает, что о всяком произвольно выбранном в некоторый момент времени $t = t_0$ макроскопическом состоянии замкнутой системы можно утверждать не только, что подавляюще вероятным его следствием при $t > t_0$ будет увеличение энтропии, но и что подавляюще вероятно, что оно само возникло из состояний с большей энтропией; другими словами, подавляюще вероятно должно быть наличие минимума у энтропии как функции времени в момент $t = t_0$, в который макроскопическое состояние выбирается нами произвольно.

Но такое утверждение, разумеется, ни в какой степени не эквивалентно закону возрастания энтропии, согласно которому во всех реально осуществляющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда не убывает (отвлекаясь от совершенно ничтожных флуктуаций). Между тем именно эта общая формулировка закона возрастания энтропии полностью подтверждается всеми происходящими в природе явлениями. Подчеркнём, что она отнюдь не эквивалентна формулировке, данной в начале этого параграфа, как это могло бы показаться. Для того чтобы получить одну формулировку из другой, нужно было бы ввести понятие о наблюдателе, искусственно «изготовившем» в некоторый момент времени замкнутую систему, так, чтобы вопрос о её предыдущем поведении вообще отпадал; такое связывание физических законов со свойствами наблюдателя, разумеется, совершенно недопустимо и антинаучно.

Совершенно неясно в настоящее время, может ли сформулированный таким образом закон возрастания энтропии вообще быть выведен на основе классической механики. Отметим, что ввиду инвариантности уравнений классической механики по отношению к изменению знака времени речь может идти лишь о выводе монотонного изменения энтропии. Для того чтобы получить закон её монотонного возрастания, мы должны были бы определить будущее как то направление времени, в котором происходит увеличение энтропии. При этом возникла бы ещё проблема доказательства тождественности такого определения будущего и прошедшего с их квантовомеханическим определением (см. ниже).

Более естественно думать, что происхождение закона возрастания энтропии в указанной его общей формулировке связано с квантовомеханическими эффектами.

Как известно, основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера — само по себе симметрично по отношению к изменению знака времени (при условии одновременной замены волновой функции Ψ на Ψ^*). Это значит, что если в некоторый момент времени $t = t_1$ волновая функция задана, $\Psi = \Psi(t_1)$, и согласно уравнению Шредингера в другой момент времени $t = t_2$ она должна стать равной $\Psi(t_2)$, то переход от $\Psi(t_1)$ к $\Psi(t_2)$ обратим; другими

словами, если в начальный момент $t = t_1$ было бы $\Psi = \Psi^*(t_2)$, то в момент $t = t_2$ будет $\Psi = \Psi^*(t_1)$.

Несмотря, однако, на эту симметрию, квантовая механика в действительности существенным образом содержит неэквивалентность обоих направлений времени. Эта неэквивалентность проявляется в связи с основным для квантовой механики процессом взаимодействия квантовомеханического объекта с системой, подчиняющейся с достаточной степенью точности классической механике. Именно, если с данным квантовым объектом последовательно происходят два процесса взаимодействия (назовём их A и B), то утверждение, что вероятность того или иного результата процесса B определяется результатом процесса A , может быть справедливо лишь в том случае, если процесс A имел место раньше процесса B .

Таким образом, в квантовой механике имеется физическая неэквивалентность обоих направлений времени, и, возможно, её «макроскопическим» выражением и является закон возрастания энтропии. Однако до настоящего времени ещё никому не удалось сколь-нибудь убедительным образом проследить эту связь и показать, что она действительно имеет место. Если происхождение закона возрастания энтропии действительно таково, то должно существовать содержащее квантовую постоянную h неравенство, обеспечивающее справедливость этого закона и удовлетворяющееся в реальном мире (причём, вероятно, с очень большим избытком).

Резюмируя, ещё раз повторим общую формулировку закона возрастания энтропии: во всех осуществляющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда не убывает — она увеличивается или в предельном случае остаётся постоянной. Соответственно этим двум возможностям все происходящие с макроскопическими телами процессы принято делить на *необратимые* и *обратимые*. Под первыми подразумеваются процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии всей замкнутой системы; процессы, которые бы являлись их повторениями в обратном порядке, не могут происходить, так как при этом энтропия должна была бы уменьшиться. Обратимыми же называются процессы, при которых энтропия замкнутой системы остаётся постоянной¹⁾ и которые, следовательно, могут происходить и в обратном направлении. Строго обратимый процесс представляет собой, разумеется, идеальный предельный случай; реально происходящие в природе процессы могут быть обратимыми лишь с большей или меньшей степенью точности.

¹⁾ Подчеркнём, что энтропии отдельных частей системы при этом отнюдь не должны тоже оставаться постоянными.

Г Л А В А II

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

§ 9. Температура

Физические величины, характеризующие макроскопические состояния тел, называют термодинамическими. Среди этих величин есть такие, которые наряду с термодинамическим имеют также и чисто механический смысл; таковы, например, энергия и объём. Существуют, однако, и другого рода величины, появляющиеся именно как результат чисто статистических закономерностей и вообще не имеющие смысла в применении к немакроскопическим системам; такова, например, энтропия.

В дальнейшем мы выведем целый ряд соотношений между термодинамическими величинами, которые имеют место независимо от того, к каким именно конкретным телам эти величины относятся. Такие соотношения называют термодинамическими.

При использовании термодинамических величин обычно не представляют никакого интереса те ничтожные флуктуации, которые они испытывают. Соответственно этому мы и будем, как это принято, полностью пренебрегать этими флуктуациями, рассматривая термодинамические величины как меняющиеся лишь при изменении макроскопического состояния тела ¹⁾.

Рассмотрим два тела, находящихся в тепловом равновесии друг с другом, причём оба тела вместе составляют замкнутую систему. Тогда энтропия σ этой системы имеет наибольшее возможное (при данной энергии E системы) значение. Энергия E есть сумма энергий E_1 и E_2 каждого из тел: $E = E_1 + E_2$. То же самое касается энтропии σ системы, причём энтропия каждого из тел является функцией энергии этого же тела: $\sigma = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E_2)$. Поскольку $E_2 = E - E_1$, где E — постоянная, то σ есть в действительности функция одной независимой переменной, и необходимое условие максимума можно написать в виде

$$\frac{d\sigma}{dE_1} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} + \frac{d\sigma_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{d\sigma_1}{dE_1} - \frac{d\sigma_2}{dE_2} = 0,$$

¹⁾ Флуктуации же термодинамических величин будут рассмотрены в специально посвящённой этому главе XII.

откуда

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

Этот вывод без труда обобщается на случай любого числа тел, находящихся в равновесии друг с другом.

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

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{1}{\Theta}. \quad (9,1)$$

Температуры тел, находящихся в равновесии друг с другом, следовательно, одинаковы: $\Theta_1 = \Theta_2$.

Как и энтропия, температура является, очевидно, величиной чисто статистического характера, имеющей смысл исключительно для макроскопических тел.

Рассмотрим, далее, два тела, составляющих вместе замкнутую систему, но не находящихся в равновесии друг с другом. Их температуры Θ_1 и Θ_2 различны. С течением времени между телами будет устанавливаться равновесие, причём их температуры будут постепенно выравниваться. Их общая энтропия $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ должна при этом возрастать, т. е. её производная по времени положительна:

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

Поскольку полная энергия сохраняется, то $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$, так что

$$\frac{d\sigma}{dt} = \left(\frac{d\sigma_1}{dE_1} - \frac{d\sigma_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Пусть температура второго тела выше температуры первого ($\Theta_2 > \Theta_1$). Тогда $\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2} > 0$, и мы находим, что

$$\frac{dE_1}{dt} > 0$$

(соответственно, $\frac{dE_2}{dt} < 0$). 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.

Энтропия σ есть безразмерная величина. Поэтому из определения (9,1) следует, что температура Θ имеет размерность энергии и потому может измеряться в единицах энергии, например в эргах. На практике, однако, принято измерять температуру в особых единицах,

называемых градусами Кельвина или просто градусами. Если Θ обозначает температуру, измеренную в эргах, а T — ту же температуру, измеренную в градусах, то между ними существует соотношение

$$\Theta = kT, \quad (9,2)$$

где коэффициент пропорциональности k , т. е. число эргов в градусе, носит название постоянной Больцмана и равен ¹⁾

$$k = 1,380 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.}$$

Если пользоваться температурой T , измеренной в градусах, то во избежание появления в термодинамических соотношениях постоянной k удобно ввести множитель k в определение энтропии, введя величину S , определяемую как

$$S = k\sigma \quad (9,3)$$

и тоже называемую энтропией. Тогда определение температуры напишется в виде

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \quad (9,4)$$

§ 10. Макроскопическое движение

В отличие от микроскопического движения молекул макроскопическим называют движение, в котором участвуют как целое отдельные макроскопические части тела. Рассмотрим вопрос о возможности макроскопического движения в состоянии термодинамического равновесия.

Разделим тело на большое число малых (но макроскопических) частей, и пусть M_a , E_a , P_a обозначают массу, энергию и импульс a -й части. Энтропия S_a каждой части есть функция её внутренней энергии, т. е. разности между её полной энергией E_a и кинетической энергией $P_a^2/2M_a$ её макроскопического движения ²⁾. Поэтому полную энтропию тела можно написать в виде

$$S = \sum_a S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right). \quad (10,1)$$

¹⁾ Укажем для справок ещё переводной коэффициент между градусами и электрон-вольтами:

$$1 \text{ эл.-вольт} = 11\,606 \text{ град.}$$

²⁾ Энтропия всякого тела есть функция только от его внутренней энергии. Это следует непосредственно из того, что в силу принципа относительности Галилея число квантовых состояний, а потому и статистический вес (логарифму которого равна энтропия) должны быть одинаковыми во всех инерциальных системах отсчёта, в частности и в той, в которой тело покоится.

Будем предполагать тело замкнутым. Тогда наряду с энергией сохраняются полный импульс и полный момент импульса тела:

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const}, \quad \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a] = \text{const} \quad (10,2)$$

(\mathbf{r}_a — радиусы-векторы частей тела). В состоянии равновесия полная энтропия S тела как функция импульсов \mathbf{P}_a имеет максимум при дополнительных условиях (10,2). Следуя известному методу неопределённых множителей Лагранжа, найдём необходимые условия максимума, приравняв нулю производные по \mathbf{P}_a от суммы

$$\sum_a \{S_a + \mathbf{a} \mathbf{P}_a + \mathbf{b} [\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a]\}, \quad (10,3)$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} — постоянные векторы. Дифференцирование S_a по \mathbf{P}_a ¹⁾ даст в силу определения температуры:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a} S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right) = - \frac{P_a}{M_a} \frac{1}{T} = - \frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

($\mathbf{v}_a = \mathbf{P}_a / M_a$ — скорость a -й части тела). Поэтому, дифференцируя (10,3), найдём:

$$- \frac{\mathbf{v}_a}{T} + \mathbf{a} + [\mathbf{b} \mathbf{r}_a] = 0,$$

или

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + [\mathbf{\Omega} \mathbf{r}_a], \quad (10,4)$$

где $\mathbf{u} = T\mathbf{a}$, $\mathbf{\Omega} = T\mathbf{b}$ — постоянные векторы.

Полученный результат имеет простой физический смысл. Если скорости всех частей тела определяются формулой (10,4) с одинаковыми для всех частей \mathbf{u} и $\mathbf{\Omega}$, то это значит, что мы имеем дело с поступательным движением тела как целого с постоянной скоростью \mathbf{u} и его вращением как целого с постоянной угловой скоростью $\mathbf{\Omega}$. Таким образом, мы приходим к существенному результату: в термодинамическом равновесии замкнутая система может совершать лишь равномерное поступательное и вращательное движение как целое; никакие внутренние макроскопические движения в состоянии равновесия невозможны.

В дальнейшем мы будем обычно рассматривать неподвижные тела; соответственно, энергия E будет представлять собой внутреннюю энергию тела.

До сих пор мы использовали лишь необходимое условие максимальности энтропии как функции импульсов, но не достаточное условие, налагаемое на её вторые производные. Легко видеть, что последнее приводит к весьма важному заключению о том, что температура

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

может быть только положительной: $T > 0$ ¹⁾). Для этого нет даже необходимости фактически вычислять вторые производные, а достаточно произвести следующее рассуждение.

Рассмотрим неподвижное как целое замкнутое тело. Если бы температура была отрицательной, то энтропия возрастала бы при уменьшении своего аргумента. Ввиду стремления энтропии к возрастанию тело стремилось бы самопроизвольно распасться на разлетающиеся (с суммарным импульсом $\sum P_a = 0$) части, так чтобы аргумент каждой из S_a в сумме (10,1) принял по возможности малое значение. Другими словами, при $T < 0$ было бы вообще невозможно существование равновесных тел.

Отметим, однако, уже здесь следующее обстоятельство. Хотя температура тела или какой-либо его отдельной части никогда не может быть отрицательной, могут оказаться возможными такие неполные равновесия, при которых отрицательна температура, соответствующая определённой части степеней свободы тела (подробнее об этом см. § 70).

§ 11. Адиабатический процесс

Среди различного рода внешних воздействий, испытываемых телом, особую группу составляют воздействия, сводящиеся к изменению внешних условий, в которых это тело находится. Под внешними условиями мы понимаем в широком смысле различные внешние поля. Практически наиболее часто роль внешних условий играет внешне заданный объём тела. В известном смысле этот случай тоже можно рассматривать как особого рода внешнее поле, так как ограничивающие объём стенки эквивалентны по своему действию бесконечно высокому потенциальному барьеру, препятствующему выходу молекул тела наружу.

Если тело не подвергается никаким другим воздействиям, кроме изменения внешних условий, то говорят, что тело *теплоизолировано*. Подчеркнём, что хотя теплоизолированное тело и не взаимодействует непосредственно с какими-либо другими телами, оно, конечно, вообще говоря, не является замкнутым, и его энергия может со временем меняться.

С чисто механической точки зрения теплоизолированное тело отличается от замкнутого лишь тем, что благодаря наличию переменного внешнего поля его функция Гамильтона (энергия) зависит явно от времени: $E = E(p, q, t)$. Если бы тело взаимодействовало также и непосредственно с другими телами, то оно само по себе вовсе не имело бы функции Гамильтона, так как взаимодействие зависело бы

¹⁾ Температура $T = 0$ (абсолютный нуль) лежит по шкале Цельсия при $-273,16^\circ$.

не только от координат молекул данного тела, но и от координат молекул других тел.

Это обстоятельство приводит к тому, что закон возрастания энтропии оказывается справедливым не только для замкнутых систем, но и для теплоизолированных тел. Действительно, мы рассматриваем здесь внешнее поле как полностью заданную функцию координат и времени, пренебрегая, в частности, обратным действием самого тела на поле. Другими словами, поле является здесь чисто механическим, а не статистическим объектом, и в этом смысле можно сказать, что его энтропия равна нулю. Отсюда и вытекает сделанное выше утверждение.

Предположим, что тело теплоизолировано и что внешние условия, в которых находится тело, меняются достаточно медленно. Такой процесс носит название *адиабатического*. Покажем, что при адиабатическом процессе энтропия тела остаётся неизменной, т. е. он является обратимым.

Будем характеризовать внешние условия некоторыми параметрами, являющимися заданными функциями времени. Пусть, например, мы имеем всего 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 . Поскольку $\frac{d\lambda}{dt}$ мало, мы можем разложить $\frac{dS}{dt}$ в ряд по степеням $\frac{d\lambda}{dt}$. Нулевой член этого разложения, не содержащий $\frac{d\lambda}{dt}$, исчезает, так как если $\frac{d\lambda}{dt} = 0$, то должно равняться нулю и $\frac{dS}{dt}$, поскольку энтропия замкнутой системы, находящейся в термодинамическом равновесии, при постоянных внешних условиях должна оставаться неизменной. 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 $\frac{d\lambda}{dt}$ имеем:

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2,$$

откуда

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

Следовательно, когда $\frac{d\lambda}{dt}$ стремится к нулю, обращается в нуль и $\frac{dS}{d\lambda}$, что доказывает обратимость адиабатического процесса.

Подчеркнём, что хотя адиабатический процесс обратим, отнюдь не всякий обратимый процесс является адиабатическим. Условие обратимости процесса требует лишь постоянства полной энтропии всей замкнутой системы, а энтропии её отдельных частей могут как возрастать, так и убывать. При адиабатическом же процессе выполняется более сильное условие — остаётся постоянной также и энтропия данного тела, которое само по себе составляет лишь часть замкнутой системы.

Выше мы определили адиабатический процесс как достаточно медленный. Точнее, мы можем сказать, что внешние условия должны меняться настолько медленно, чтобы в каждый момент времени можно было считать тело находящимся в состоянии равновесия, соответствующего имеющимся в этот момент внешним условиям. Другими словами, процесс должен быть медленным по сравнению с процессами установления равновесия в данном теле¹⁾.

Выведем формулу, которая позволяет вычислять чисто термодинамическим путём целый ряд средних значений. Для этого предположим, что тело совершает адиабатический процесс, и определим производную $\frac{dE}{dt}$ от его энергии по времени. По определению термодинамическая энергия $E = \overline{E(p, q; \lambda)}$, где $E(p, q; \lambda)$ есть функция Гамильтона тела, зависящая от λ как от параметра. Как известно из механики, полная производная по времени от функции Гамильтона равна её частной производной по времени²⁾:

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

¹⁾ Фактически это условие может оказаться очень слабым, так что «медленный» адиабатический процесс может практически быть довольно «быстрым». Так, например, при расширении газа (скажем, в цилиндре с выдвигающимся поршнем) скорость поршня должна быть малой лишь по сравнению со скоростью звука в газе, т. е. практически может быть очень большой.

В общих курсах физики адиабатическое расширение (или сжатие) часто определяется как «достаточно быстрое». При этом имеется в виду другая сторона вопроса — процесс должен произойти настолько быстро, чтобы за это время тело не успело вступить в теплообмен с окружающей средой. Таким образом, имеется в виду условие, которое должно практически обеспечить теплоизолированность тела, а условие медленности по сравнению с процессами установления равновесия молчаливо подразумевается выполненным.

²⁾ Действительно, имеем:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial E}{\partial q_i} \dot{q}_i \right);$$

но в силу уравнений Гамильтона $\dot{p}_i = -\frac{\partial E}{\partial q_i}$, $\dot{q}_i = \frac{\partial E}{\partial p_i}$, и потому члены под знаком суммы взаимно сокращаются.

В данном случае $E(p, q; \lambda)$ зависит явно от времени посредством $\lambda(t)$, поэтому можно написать:

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

Поскольку операция усреднения по статистическому распределению и операция дифференцирования по времени могут, очевидно, производиться в произвольном порядке, имеем:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\overline{dE(p, q; \lambda)}}{dt} = \frac{\overline{\partial E(p, q; \lambda)}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \quad (11,1)$$

(производная $\frac{d\lambda}{dt}$ есть заданная функция времени и может быть вынесена из-под знака среднего).

Очень существенно, что благодаря адиабатичности процесса стоящее в (11,1) среднее значение производной $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$ может пониматься как среднее по статистическому распределению, соответствующему равновесию при данном значении параметра λ , т. е. при имеющихся в данный момент времени внешних условиях.

Производную $\frac{dE}{dt}$ можно написать и в другом виде, рассматривая термодинамическую величину E как функцию от энтропии тела S и внешних параметров λ . Поскольку при адиабатическом процессе энтропия S остаётся постоянной, то имеем:

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \frac{d\lambda}{dt}, \quad (11,2)$$

где буква под скобками показывает, что производная берётся при постоянном S .

Сравнивая (11,1) с (11,2), находим:

$$\frac{\overline{\partial E(p, q; \lambda)}}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S. \quad (11,3)$$

Это и есть искомая формула. Она позволяет вычислять термодинамическим путём средние (по равновесному статистическому распределению) значения величин вида $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$. С такими величинами сплошь и рядом приходится иметь дело при изучении свойств макроскопических тел, в связи с чем формула (11,3) играет в статистике весьма важную роль. Сюда относится вычисление различных сил, действующих на тело (причём параметрами λ являются координаты той или иной части тела; см. в следующем параграфе о давлении), вычисление магнитного или электрического момента тел (причём параметрами λ являются напряжённости магнитного или электрического поля) и т. п.

Все рассуждения, которые мы провели здесь для классической механики, полностью переносятся и в квантовую теорию, причём только вместо энергии $E(p, q; \lambda)$ надо везде говорить о гамильтониане \hat{H} . Формула (11,3) напишется при этом в виде

$$\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S, \quad (11,4)$$

где черта означает полное статистическое усреднение, автоматически включающее в себя квантовомеханическое усреднение.

§ 12. Давление

Энергия тела E как термодинамическая величина обладает свойством аддитивности: энергия тела равна сумме энергий отдельных (макроскопических) его частей¹⁾. Тем же свойством обладает и другая основная термодинамическая величина — энтропия.

Аддитивность энергии и энтропии приводит к следующему весьма важному результату. Если тело находится в тепловом равновесии, то можно утверждать, что его энтропия при заданном значении энергии (или энергия при заданной энтропии) зависит только от *объёма* тела, но не от его формы²⁾. Действительно, изменение формы тела можно представить как перестановку отдельных его частей, отчего энтропия и энергия, будучи величинами аддитивными, не изменятся. При этом, конечно, предполагается, что тело не находится во внешнем силовом поле, так что перемещение частей тела в пространстве не связано с изменением их энергии.

Таким образом, макроскопическое состояние находящегося в равновесии неподвижного тела полностью определяется всего двумя величинами, например объёмом и энергией. Все остальные термодинамические величины могут быть выражены как функции этих двух. Разумеется, в силу такой взаимной зависимости различных термодинамических величин в качестве независимых переменных можно пользоваться и любой другой их парой.

¹⁾ Постольку, поскольку мы пренебрегаем энергией взаимодействия этих частей; этого нельзя делать, если нас интересуют как раз те явления, которые связаны с наличием поверхностей раздела между различными телами (изучению этих явлений посвящена глава XV).

²⁾ Следует оговорить, что эти утверждения фактически применимы к жидкостям и газам, но не к твёрдым телам. Изменение формы (деформирование) твёрдого тела требует затраты некоторой работы, т. е. энергия тела при этом меняется. Это обстоятельство связано с тем, что деформированное состояние твёрдого тела является, строго говоря, неполным термодинамическим равновесием (но время релаксации для установления полного равновесия настолько велико, что во многих отношениях деформированное тело ведёт себя как равновесное).

Найдём теперь силу, с которой тело действует на границу своего объёма. Согласно известным формулам механики сила, действующая на некоторый элемент поверхности ds , равна

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

где $E(p, q; \mathbf{r})$ — энергия тела как функция координат и импульсов его частиц, а также радиуса-вектора данного элемента поверхности, играющего в данном случае роль внешнего параметра. Усредняя это равенство и воспользовавшись формулой (11,3), получим:

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

где V — объём. Так как изменение объёма равно $ds \, d\mathbf{r}$, где ds — элемент поверхности, то $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = ds$ и потому

$$\bar{\mathbf{F}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S ds.$$

Отсюда видно, что средняя сила, действующая на элемент поверхности, направлена по нормали к этому элементу и пропорциональна его площади (*закон Паскаля*). Абсолютная величина силы, действующей на единицу площади поверхности, равна

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S. \quad (12,1)$$

Эта величина называется *давлением*.

При определении температуры формулой (9,1) речь шла по существу о теле, непосредственно не соприкасающемся ни с какими другими телами и, в частности, не окружённом никакой внешней средой. В этих условиях можно было говорить об изменении энергии и энтропии тела, не уточняя характера процесса. В общем же случае тела, находящегося во внешней среде (или окружённого стенками сосуда), формула (9,1) должна быть уточнена. Действительно, если в ходе процесса меняется объём данного тела, то это неизбежно отразится и на состоянии соприкасающихся с ним тел, и для определения температуры мы должны были бы рассматривать одновременно все соприкасающиеся тела (например, тело вместе с сосудом, в который оно заключено). Если же мы хотим определить температуру по термодинамическим величинам одного только данного тела, то, очевидно, мы должны считать объём этого тела неизменным. Другими словами, температура определится как производная от энергии тела по его энтропии, взятая при постоянном объёме:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V. \quad (12,2)$$

Равенства (12,1—2) могут быть записаны вместе в виде следующего соотношения между дифференциалами:

$$dE = T dS - P dV. \quad (12,3)$$

Оно называется *термодинамическим тождеством* и является одним из важнейших термодинамических соотношений.

Давления находящихся друг с другом в равновесии тел равны друг другу. Это следует уже непосредственно из того, что тепловое равновесие во всяком случае предполагает наличие механического равновесия; иначе говоря, силы, с которыми действуют друг на друга любые два из этих тел (по поверхности их соприкосновения), должны взаимно компенсироваться, т. е. быть равными по абсолютной величине и противоположными по направлению.

Равенство давлений при равновесии можно вывести также и из условия максимума энтропии, подобно тому как мы доказали в § 9 равенство температур. Для этого рассмотрим две соприкасающиеся части находящейся в равновесии замкнутой системы. Одним из необходимых условий максимальности энтропии является условие максимальности по отношению к изменению объёмов V_1 и V_2 этих двух частей при неизменных состояниях остальных частей; последнее означает, в частности, что остаётся неизменной и сумма $V_1 + V_2$. Если S_1 , S_2 — энтропии обеих частей, то имеем:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0.$$

Но из термодинамического тождества (12,3), переписанного в виде

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV,$$

видно, что $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$, и мы находим, что $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Так как температуры T_1 и T_2 при равновесии одинаковы, то мы получаем отсюда искомое равенство давлений: $P_1 = P_2$.

Следует иметь в виду, что при установлении теплового равновесия равенство давлений (т. е. механическое равновесие) устанавливается гораздо быстрее, чем равенство температур, поэтому часто встречаются случаи, когда давление вдоль тела постоянно, хотя температура и не постоянна. Дело в том, что непостоянство давления связано с наличием некомпенсированных сил, приводящих к появлению макроскопического движения, выравнивающего давление гораздо быстрее, чем происходит выравнивание температур, которое не связано с макроскопическим движением.

Легко видеть, что во всяком равновесном состоянии давление тела должно быть положительным. Действительно, при $P > 0$ имеем $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E > 0$, и энтропия могла бы увеличиться лишь при расширении тела, чему, однако, мешают окружающие его тела. Напротив, при

$P < 0$ было бы $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E < 0$, и тело стремилось бы самопроизвольно сжиматься, поскольку это сопровождалось бы возрастанием энтропии.

Имеется, однако, существенное различие между требованиями положительности температуры и положительности давления. Тела с отрицательной температурой были бы совершенно неустойчивы и вообще не могут существовать в природе. Состояния же (неравновесные) с отрицательным давлением могут осуществляться в природе, обладая ограниченной устойчивостью. Дело в том, что самопроизвольное сжатие тела связано с его «отрывом» от стенок сосуда или с образованием полостей внутри него, т. е. с образованием новой поверхности; это обстоятельство и приводит к возможности осуществления отрицательных давлений в так называемых метастабильных состояниях¹⁾.

§ 13. Работа и количество тепла

Приложенные к телу внешние силы могут производить над ним *работу*, которая определяется по общим правилам механики произведениями этих сил на вызываемые ими перемещения. Эта работа может тратиться на приведение тела в состояние макроскопического движения (вообще на изменение его кинетической энергии), на перемещение тела во внешнем поле (например, на поднятие его в поле тяжести). Нас, однако, будет больше всего интересовать случай, когда в результате произведённой над телом работы меняется его объём (т. е. внешние силы производят сжатие тела, оставляя его как целое неподвижным).

Мы условимся везде в дальнейшем считать положительной работу R , производимую внешними силами над данным телом. Отрицательная же работа, $R < 0$, будет соответственно означать, что данное тело само производит работу (равную $|R|$) над какими-либо внешними объектами (например, при своём расширении).

Имея в виду, что сила, действующая на единицу площади поверхности тела, есть давление и что произведение площади элемента поверхности на его перемещение есть описываемый этим элементом объём, найдём, что работа, произведённая над телом при изменении его объёма (отнесённая к единице времени), есть

$$\frac{dR}{dt} = -P \frac{dV}{dt} \quad (13,1)$$

(при сжатии тела $\frac{dV}{dt} < 0$, так что $\frac{dR}{dt} > 0$). Эта формула применима как к обратимым, так и к необратимым процессам; при этом

¹⁾ Об определении метастабильных состояний см. § 21; об отрицательных давлениях см. также § 79.

требуется соблюдение лишь одного условия—в течение всего процесса тело должно находиться в состоянии механического равновесия, т. е. в каждый момент времени давление должно быть постоянным вдоль всего тела.

Если тело теплоизолировано, то всё изменение его энергии связано с производимой над ним работой. В общем же случае нетеплоизолированного тела, помимо работы, тело получает (или отдаёт) энергию и путём непосредственной передачи от других соприкасающихся с ним тел. Эта часть изменения энергии называется количеством полученного (или отданного) телом *тепла* Q . Таким образом, изменение энергии тела (в единицу времени) можно написать в виде

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \quad (13,2)$$

Подобно работе мы условимся считать положительным тепло, получаемое телом от посторонних источников.

Под энергией E в (13,2) надо, вообще говоря, понимать полную энергию тела, включающую кинетическую энергию макроскопического движения. Мы, однако, будем обычно рассматривать работу, связанную с изменением объёма неподвижного тела; в таком случае энергия сведется к внутренней энергии тела.

В условиях, когда работа определяется формулой (13,1), имеем для количества тепла:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt}. \quad (13,3)$$

Предположим, что в течение всего процесса тело можно считать находящимся в каждый данный момент времени в состоянии теплового равновесия, соответствующем значениям энергии и объёма тела в этот момент (подчеркнём, что это не означает, что процесс обязательно должен быть обратимым, так как тело может не находиться в равновесии с окружающими телами). Тогда мы можем написать на основании термодинамического тождества (12,3)¹⁾:

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt}.$$

Сравнивая с (13,3), находим для количества тепла:

$$\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt}. \quad (13,4)$$

Работа dR и количество тепла dQ , получаемые телом при бесконечно малом изменении его состояния, не представляют собой полных дифференциалов каких-либо величин²⁾. Только сумма $dQ + dR$, т. е.

¹⁾ Термодинамическое тождество определяет дифференциал функции $E(S, V)$ — энергии тела в равновесном состоянии.

²⁾ В этом смысле обозначения dR и dQ не вполне точны, и поэтому мы избегаем ими пользоваться.

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 идёт об изменении энергии. Изменение энергии при переходе тела из одного состояния в другое можно разделить на количество тепла, полученное (или отданное) телом, и работу, произведённую над ним (или произведённую им самим над другими телами). Это разделение не определяется однозначно начальным и конечным состояниями тела, а зависит от характера самого процесса. Другими словами, работа и количество тепла являются функциями процесса, происходящего с телом, а не только начального и конечного состояний тела. Это особенно наглядно проявляется в том случае, когда с телом происходит круговой процесс, 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 тепла (или работы). Математически это выражается тем, что интеграл по замкнутому контуру от полного дифференциала dE равен нулю, а интеграл от dQ или dR , не являющихся полными дифференциалами, отличен от нуля.

Количество тепла, при получении которого температура тела повышается на единицу температуры (например, на один градус), носит название *теплоёмкости*. Очевидно, что теплоёмкость тела зависит от того, в каких условиях происходит его нагревание. Обычно различают теплоёмкость C_v при постоянном объёме и теплоёмкость C_p при постоянном давлении. Очевидно, что

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (13,5)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (13,6)$$

Остановимся на тех случаях, когда формула (13,4) для количества тепла неприменима, и в то же время оказывается возможным установить для этой величины некоторые неравенства. Существуют процессы, при которых тело не находится в тепловом равновесии, хотя температура (и давление) постоянна вдоль тела. Таковы, например, химические реакции в однородной смеси реагирующих друг с другом веществ. Благодаря наличию в самом теле необратимого процесса (химической реакции) энтропия тела возрастает также и независимо от получаемого им тепла, так что можно утверждать, что будет справедливо неравенство

$$\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (13,7)$$

Другой случай, когда может быть написано аналогичное неравенство, представляет необратимый процесс, в результате которого тело переходит из одного равновесного состояния в другое равновесное же состояние, близкое к исходному, но в течение процесса тело не находится в равновесии¹⁾. Тогда между количеством полученного телом в течение этого процесса тепла δQ и изменением его энтропии δS имеется неравенство

$$\delta Q < T\delta S. \quad (13,8)$$

§ 14. Тепловая функция

Если при процессе остаётся постоянным объём тела, то $dQ = dE$, т. е. количество получаемого телом тепла равно изменению его энергии. Если же процесс происходит при постоянном давлении, то количество тепла может быть написано в виде дифференциала

$$dQ = d(E + PV) = dW \quad (14,1)$$

некоторой величины

$$W = E + PV, \quad (14,2)$$

которая носит название *тепловой функции* тела²⁾. Изменение тепловой функции при процессах, происходящих при постоянном давлении, равно, следовательно, количеству тепла, полученного этим телом.

Легко найти, чему равен полный дифференциал тепловой функции. Подставляя $dE = T dS - P dV$ в $dW = dE + P dV + V dP$, находим:

$$dW = T dS + V dP. \quad (14,3)$$

Отсюда вытекает, что

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S. \quad (14,4)$$

Если тело теплоизолировано (напомним, что это вовсе не означает, что тело замкнуто), то $dQ = 0$, и из (14,1) следует, что при процессах, происходящих с теплоизолированным телом при постоянном давлении,

$$W = \text{const}, \quad (14,5)$$

т. е. сохраняется его тепловая функция.

Теплоёмкость C_v можно на основании тождества $dE = T dS - P dV$ написать в виде

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \quad (14,6)$$

¹⁾ Примером является так называемый процесс Джауля-Томсона (см. § 18) с небольшим изменением давления.

²⁾ Её называют также *энтальпией* или *теплосодержанием*.

Для теплоёмкости C_p имеем аналогично:

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P. \quad (14,7)$$

Мы видим, таким образом, что при постоянном давлении тепловая функция обладает свойствами, аналогичными тем, которые имеет энергия при постоянном объёме.

§ 15. Свободная энергия и термодинамический потенциал

Работу, произведённую над телом при бесконечно малом изотермическом обратимом изменении его состояния, можно написать в виде дифференциала некоторой величины

$$dR = dE - dQ = dE - T dS = d(E - TS)$$

или

$$dR = dF, \quad (15,1)$$

где

$$F = E - TS \quad (15,2)$$

есть новая функция состояния тела, называемая его *свободной энергией*. Таким образом, работа, производимая над телом при обратимом изотермическом процессе, равна изменению его свободной энергии.

Составим термодинамическое тождество для свободной энергии. Подставляя $dE = T dS - P dV$ в $dF = dE - T dS - S dT$, получим:

$$dF = -S dT - P dV. \quad (15,3)$$

Отсюда следуют очевидные равенства

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (15,4)$$

Пользуясь соотношением $E = F + TS$, можно выразить энергию через свободную энергию в виде

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V. \quad (15,5)$$

Формулы (12,1—2; 14,4; 15,4) показывают, что, зная какую-либо из величин E , W или F (как функцию соответствующих двух переменных) и составляя её частные производные, можно определить все остальные термодинамические величины. По этой причине величины E , W , F иногда называют *термодинамическими потенциалами* (по аналогии с механическим потенциалом) или характеристическими функциями: энергию E — по отношению к переменным S , V , тепловую функцию W — по отношению к S , P , свободную энергию F — по отношению к V , T .

У нас не хватает ещё термодинамического потенциала по отношению к переменным P , T . Для его получения подставляем в (15,3)

$P dV = d(PV) - V dP$ и, перенося $d(PV)$ в левую сторону равенства, получаем:

$$d\Phi = -S dT + V dP, \quad (15,6)$$

где введена новая величина

$$\Phi = E - TS + PV = F + PV = W - TS, \quad (15,7)$$

называемая *термодинамическим потенциалом* (в узком смысле слова).

Из (15,6) имеем очевидные равенства

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (15,8)$$

Тепловая функция выражается через Φ аналогично тому, как E выражается через F :

$$W = \Phi - T\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P. \quad (15,9)$$

Если, помимо объёма, существуют ещё и другие параметры λ_i , определяющие состояние системы, то термодинамическое тождество должно быть дополнено членами, пропорциональными дифференциалам $d\lambda_i$:

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \Delta_i d\lambda_i, \quad (15,10)$$

где Δ_i — некоторые функции состояния тела. Поскольку преобразование к тождествам для других потенциалов не затрагивает переменных λ_i , то ясно, что такие же члены добавятся в термодинамических тождествах для F , Φ , W :

$$dF = -S dT - P dV + \sum_i \Delta_i d\lambda_i,$$

и т. д. Поэтому величины Δ_i можно получить дифференцированием по λ_i любого из потенциалов (при этом надо помнить, какие другие переменные считаются при дифференцировании постоянными). Вспоминая также формулу (11,3), можно написать аналогичное соотношение

$$\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T, V}, \quad (15,11)$$

выражающее среднее значение производной от гамильтоновой функции тела по какому-либо параметру через производную по тому же параметру от свободной энергии (аналогично — через производные от Φ или W).

Отметим следующее обстоятельство. Если значения параметров λ_i немного изменятся, то величины E , F , W , Φ также испытают небольшие изменения. Очевидно, что их изменения будут равны друг другу, если каждое из них рассматривать при соответствующей паре постоянных величин

$$(\delta E)_{S, V} = (\delta F)_{T, V} = (\delta W)_{S, P} = (\delta \Phi)_{T, P}. \quad (15,12)$$

Свободная энергия и термодинамический потенциал обладают весьма важным свойством, определяющим направление их изменения при различных необратимых процессах. Исходим из неравенства (13,7); подставляя в него $\frac{dQ}{dt}$ из (13,3), получим:

$$\frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (15,13)$$

Предположим, что процесс происходит изотермически и при постоянном объёме ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$). Тогда это неравенство можно написать в виде

$$\frac{d(E - TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} < 0. \quad (15,14)$$

Таким образом, необратимые процессы, происходящие при постоянных температуре и объёме, сопровождаются уменьшением свободной энергии тела.

Аналогично, при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ неравенство (15,13) приобретает вид

$$\frac{d\Phi}{dt} < 0, \quad (15,15)$$

т. е. необратимые процессы, происходящие при постоянных температуре и давлении, сопровождаются уменьшением термодинамического потенциала¹⁾.

Соответственно, в состоянии теплового равновесия свободная энергия и термодинамический потенциал тела минимальны — первая по отношению ко всем изменениям состояния при постоянных T и V , а второй — по отношению к изменениям состояния при постоянных T и P .

ЗАДАЧА

Каким образом можно вычислить среднюю кинетическую энергию частиц тела, зная формулу для его свободной энергии?

Решение. Функция Гамильтона (или оператор Гамильтона в квантовом случае) может быть написана в виде $E(p, q) = U(q) + K(p)$, где $U(q)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц тела, $K(p)$ — их кинетическая энергия. Последняя есть квадратичная функция импульсов, обратно пропорциональная массе m частиц (для тела, состоящего из одинаковых частиц). Поэтому можно написать, рассматривая m как параметр:

$$\frac{\partial E(p, q; m)}{\partial m} = -\frac{1}{m} K(p).$$

¹⁾ Напомним, что в обоих случаях речь идёт о процессах (например, химических реакциях), при которых тело не находится в равновесии, так что его состояние не определяется однозначно температурой и объёмом (или давлением).

Таким образом, применяя формулу (15,11), получим среднюю кинетическую энергию $K = \bar{K}(p)$:

$$K = -m \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T, V}.$$

§ 16. Соотношения между производными термодинамических величин

Наиболее употребительными и удобными являются на практике пары термодинамических переменных T, V и T, P . В связи с этим возникает необходимость в преобразовании различных производных термодинамических величин друг по другу к другим переменным — как зависимым, так и независимым.

Если в качестве независимых переменных используются V и T , то результаты преобразования удобно выражать через давление P и теплоёмкость C_v (как функции V и T). Уравнение, связывающее давление, объём и температуру, называют *уравнением состояния* данного тела. Таким образом, формулы, о которых здесь идёт речь, должны дать возможность вычислять различные производные термодинамических величин по уравнению состояния и теплоёмкости C_v .

Аналогично, при выборе P и T в качестве основных переменных результаты преобразования следует выражать через V и C_p (как функции P и T).

Следует при этом иметь в виду, что зависимость C_v от V или C_p от P (но не от температуры) сама может быть определена по уравнению состояния. Действительно, легко видеть, что производная

$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T$ может быть преобразована к виду, в котором она определится по функции $P(V, T)$. Воспользовавшись тем, что $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$, имеем:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

и, поскольку $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$, получим искомую формулу

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (16,1)$$

Аналогичным образом найдём формулу

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (16,2)$$

(при преобразовании надо воспользоваться формулами (15,8)).

Покажем, каким образом можно преобразовать некоторые из наиболее часто встречающихся термодинамических производных.

Производные от энтропии по объёму или давлению могут быть вычислены по уравнению состояния с помощью следующих фор-

мул, являющихся непосредственным следствием термодинамических тождеств.

Имеем:

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

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,3)$$

Аналогичным образом

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T,$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (16,4)$$

Производная $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ вычисляется на основании тождества $dE = T dS - P dV$ как

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

или, подставляя (16,3):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (16,5)$$

Аналогичным образом можно найти следующие формулы:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (16,6)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (16,7)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_p - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V = C_v + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,8)$$

Наконец, покажем, каким образом можно вычислить теплоёмкость C_v по теплоёмкости C_p и уравнению состояния, пользуясь в качестве основных переменных T, P . Поскольку $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, то речь идёт здесь о преобразовании производной $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ к другим независимым переменным. Такого рода преобразование проще всего осуществляется с помощью якобианов¹⁾.

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

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

Он обладает следующими очевидными свойствами:

Пишем:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} =$$

$$= C_p - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}.$$

Подставляя сюда (16,4), получим искомую формулу

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}. \quad (16,9)$$

Аналогичным образом, преобразуя $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ к переменным T, V , можно получить формулу

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}. \quad (16,10)$$

Производная $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ всегда отрицательна — при изотермическом расширении тела его давление всегда падает (в § 21 это обстоятельство будет доказано строго). Из формулы (16,10) следует поэтому, что для всех тел

$$C_p > C_v. \quad (16,11)$$

При адиабатическом расширении (или сжатии) тела остаётся неизменной его энтропия. Поэтому связь между температурой, объёмом и давлением тела при адиабатическом процессе определяется различными производными, взятыми при постоянной энтропии. Выведем формулы, позволяющие вычислять эти производные по уравнению состояния тела и его теплоёмкости.

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

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y. \quad (III)$$

Далее имеют место следующие соотношения:

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

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

Для производной от температуры по объёму имеем, переходя к независимым переменным V, T :

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

или, подставляя (16,3):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,12)$$

Аналогичным образом найдём формулу

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (16,13)$$

Из этих формул видно, что если коэффициент теплового расширения $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ положителен (отрицателен), то при адиабатическом расширении температура тела падает (возрастает)¹⁾.

Далее, вычислим адиабатическую сжимаемость $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ тела. Пишем:

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

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (16,14)$$

Ввиду неравенства $C_p > C_v$ отсюда следует, что адиабатическая сжимаемость по абсолютной величине всегда меньше изотермической сжимаемости.

Используя формулы (16,9—10), можно получить из (16,14) соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \quad (16,15)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \quad (16,16)$$

§ 17. Термодинамическая шкала температуры

Покажем, каким образом можно, по крайней мере принципиально, построить термодинамическую шкалу температуры, используя для этого произвольное тело, уравнение состояния которого заранее не предполагается известным. Другими словами, задача состоит в том,

¹⁾ В § 21 будет доказано строго, что всегда $C_v > 0$, а потому и $C_p > 0$.

чтобы с помощью этого тела установить зависимость $T = T(\tau)$ между абсолютной шкалой температуры T и некоторой чисто условной шкалой τ , определяемой произвольно градуированным «термометром».

Для этого исходим из следующего соотношения (все величины относятся к данному телу):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

(мы использовали (16,4)). Поскольку τ и T связаны друг с другом взаимно однозначно, то безразлично — писать ли производную при постоянном T или τ . Производную же $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ переписываем в виде

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT}.$$

Тогда имеем:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau = -T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT},$$

или

$$\frac{d \ln T}{d\tau} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}. \quad (17,1)$$

В правой стороне равенства стоят величины, которые могут быть непосредственно измерены как функции условной температуры τ : $\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau$ определяется количеством тепла, которое должно быть сообщено телу для того, чтобы при расширении поддержать его температуру постоянной, а производная $\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P$ определяется изменением объёма тела при нагревании. Таким образом, формула (17,1) решает поставленную задачу, позволяя определить искомую зависимость $T = T(\tau)$.

При этом надо иметь в виду, что интегрирование соотношения (17,1) определяет $\ln T$ с точностью до аддитивной постоянной. Отсюда сама температура T определится с точностью до произвольного постоянного множителя. Разумеется, так и должно было быть — выбор единиц измерения абсолютной температуры остаётся произвольным, что эквивалентно наличию произвольного множителя в зависимости $T = T(\tau)$.

§ 18. Процесс Джауля-Томсона

Рассмотрим процесс, заключающийся в том, что газ (или жидкость), находящийся под давлением P_1 , стационарным образом переводится в сосуд, где его давление есть P_2 ($P_2 < P_1$). Стационарность процесса означает, что в продолжение всего процесса давления P_1 и P_2 остаются постоянными. Такой процесс можно схематически представить как

переход газа через пористую перегородку (a на рис. 1), причём постоянство давлений по обе стороны перегородки поддерживается соответственно вдвигающимся и выдвигающимся поршнями. Если отверстия в перегородке достаточно малы, то скорость макроскопического течения газа можно считать равной нулю. Мы будем также предполагать, что газ теплоизолирован от внешней среды.

Описанный процесс называется *процессом Джауля-Томсона*. Подчеркнём, что этот процесс необратим, что видно уже из наличия перегородки с маленькими отверстиями, которая создаёт большое трение, уничтожающее скорость газа.

Пусть некоторое количество газа, занимавшее при давлении P_1 объём V_1 , переходит (теплоизолированно) в объём V_2 , причём давление становится равным P_2 . Изменение энергии $E_2 - E_1$ этого газа будет равно работе, произведённой над газом для того, чтобы вытеснить его из объёма V_1 (эта работа равна $P_1 V_1$), минус та работа, которая производится самим газом для того, чтобы занять объём V_2 при давлении P_2 (эта работа равна $P_2 V_2$). Таким образом, имеем $E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$, т. е.

$$E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2,$$

или

$$W_1 = W_2. \quad (18,1)$$

Таким образом, при процессе Джауля-Томсона сохраняется тепловая функция газа.

Изменение температуры при малом изменении давления в результате процесса Джауля-Томсона определяется производной $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W$, взятой при постоянной тепловой функции. Преобразуем эту производную, переходя к независимым переменным P, T . Имеем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} = \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)} = - \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P},$$

откуда с помощью формул (14,7) и (16,7) получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]. \quad (18,2)$$

Изменение энтропии определяется производной $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W$. Из тождества $dW = T dS + V dP$, написанного в виде $dS = \frac{dW}{T} - \frac{V}{T} dP$, имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = - \frac{V}{T}. \quad (18,3)$$

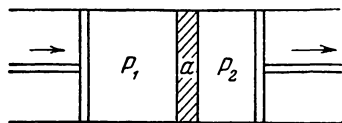


Рис. 1.

Эта величина всегда отрицательна, как и должно было быть: переход газа к меньшему давлению путём необратимого процесса Джауля-Томсона сопровождается увеличением энтропии.

Скажем несколько слов о процессе, заключающемся в том, что газ, первоначально находившийся в одном из двух сообщающихся сосудов, расширяется во второй сосуд; этот процесс, разумеется, не стационарен, и давления в обоих сосудах меняются, пока не сравняются друг с другом. При таком расширении газа в пустоту сохраняется его энергия E . Если в результате расширения общий объём меняется лишь незначительно, то изменение температуры определяется производной $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$. Переходя в этой производной к независимым переменным V, T , получим формулу

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{c_v} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (18,4)$$

Для изменения энтропии имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \quad (18,5)$$

Как и следовало, энтропия возрастает при расширении, т. е. при увеличении V .

§ 19. Максимальная работа

Рассмотрим теплоизолированную систему, состоящую из нескольких тел, не находящихся друг с другом в тепловом равновесии. В течение процесса установления равновесия система может совершать работу (над какими-либо внешними объектами). Переход в равновесие может, однако, совершаться различным образом, причём, конечно, будут различными и окончательные равновесные состояния системы; в частности, будут различными её энергия и энтропия.

Соответственно этому полная работа, которую можно получить от неравновесной системы, будет зависеть от способа установления равновесия, и можно поставить вопрос о том, каким образом должен произойти переход в равновесное состояние, для того чтобы система произвела наибольшую возможную работу. При этом мы интересуемся именно той работой, которая производится за счёт неравновесности системы; это значит, что мы должны исключить работу, которая могла бы быть произведена за счёт общего расширения системы, — такая работа могла бы производиться и системой, находящейся сама по себе в равновесии. Соответственно этому мы будем предполагать общий объём системы неизменным.

Пусть первоначальная энергия системы есть E_0 , а энергия в состоянии равновесия как функция от энтропии системы в этом состоя-

нии: $E(S)$. Вследствие теплоизолированности системы произведённая ею работа равна просто изменению энергии:

$$|R| = E_0 - E(S)$$

(мы пишем $|R|$, так как по принятому нами условию $R < 0$, если работа производится самой системой).

Дифференцируя $|R|$ по энтропии S конечного состояния, имеем:

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = - \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = -T,$$

где T — температура конечного состояния. Мы видим, что эта производная отрицательна, т. е. $|R|$ уменьшается с увеличением S . Но энтропия теплоизолированной системы не может убывать. Поэтому наибольшее возможное $|R|$ будет достигнуто, если S останется в течение всего процесса неизменной.

Таким образом, мы приходим к выводу, что система производит максимальную работу в том случае, когда её энтропия остаётся постоянной, т. е. переход в равновесное состояние совершается обратимым образом.

Определим максимальную работу, которая может быть произведена при обмене малым количеством энергии между двумя телами с различными температурами T_1 и T_2 ; пусть $T_2 > T_1$. Прежде всего подчеркнём, что если бы передача энергии происходила непосредственно при соприкосновении обоих тел, то никакой работы вообще не было бы произведено. Процесс был бы необратимым (энтропия обоих тел увеличилась бы на $\delta E \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, где δE — перенесённое количество энергии).

Поэтому для того, чтобы осуществить обратимый перенос энергии и, соответственно, получить максимальную работу, необходимо ввести в систему ещё одно вспомогательное тело («рабочее тело»), совершающее определённый обратимый круговой процесс. Процесс этот должен осуществляться таким образом, чтобы тела, между которыми происходит непосредственный обмен энергией, находились при одинаковой температуре. Именно, рабочее тело при температуре T_2 приводится в соприкосновение с телом с температурой T_2 и изотермически получает от него определённую энергию. Затем оно адиабатически охлаждается до температуры T_1 , отдаёт при этой температуре энергию телу с температурой T_1 и, наконец, адиабатически возвращается в первоначальное состояние. При расширениях, связанных с этим процессом, рабочее тело производит работу над внешними объектами. Описанный круговой процесс называется *циклом Карно*.

Переходя к вычислению получающейся максимальной работы, замечаем, что рабочее тело можно при этом не рассматривать, поскольку оно возвращается в результате процесса в исходное состояние. Пусть более нагретое второе тело теряет количество энергии

— $\delta E_2 = -T_2 \delta S_2$, а первое получает при этом энергию $\delta E_1 = T_1 \delta S_1$. Ввиду обратимости процесса сумма энтропий обоих тел остаётся постоянной, т. е. $\delta S_1 = -\delta S_2$. Произведённая работа равна уменьшению полной энергии обоих тел, т. е.

$$|\delta R|_{\max} = -\delta E_1 - \delta E_2 = -T_1 \delta S_1 - T_2 \delta S_2 = -(T_2 - T_1) \delta S_2,$$

или

$$|\delta R|_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |\delta E_2|. \quad (19,1)$$

Отношение совершённой работы к количеству затраченной энергии называют *коэффициентом полезного действия* η . Максимальный коэффициент полезного действия при переходе энергии от более нагретого к менее нагретому телу равен согласно (19,1)

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (19,2)$$

Более удобной величиной является так называемый *коэффициент использования* n , определяемый как отношение произведённой работы к максимальной работе, которая может быть получена в данных условиях. Очевидно, что

$$n = \frac{\eta}{\eta_{\max}}. \quad (19,3)$$

§ 20. Максимальная работа, производимая телом, находящимся во внешней среде

Рассмотрим теперь вопрос о максимальной работе в другой постановке. Пусть тело находится во внешней среде, причём температура T_0 и давление P_0 среды отличны от температуры T и давления P тела. Тело может совершать работу над некоторым объектом, который предполагается теплоизолированным как от среды, так и от данного тела. Среда вместе с находящимися в ней телом и объектом работы образует замкнутую систему. Среда обладает настолько большими объёмом и энергией, что изменение этих величин в результате происходящих с телом процессов не приводит к сколько-нибудь заметному изменению температуры и давления среды, которые можно, следовательно, считать постоянными.

Если бы среды не было, то работа, произведённая телом над теплоизолированным объектом при заданном изменении состояния тела (т. е. заданных начальном и конечном состояниях), была бы вполне определённой величиной, равной изменению энергии тела. Наличие же среды, тоже участвующей в процессе, делает результат неоднозначным, и возникает вопрос о том, какова максимальная работа, которую может произвести тело при данном изменении его состояния.

Если при переходе из одного состояния в другое тело производит работу над внешним объектом, то при обратном переходе из второго состояния в первое какой-либо внешний источник работы должен производить работу над телом. Прямому переходу, сопровождающемуся совершением телом максимальной работы $|R|_{\max}$, соответствует обратный переход, осуществление которого требует затраты внешним источником минимальной работы R_{\min} . Очевидно, что работы $|R|_{\max}$ и R_{\min} совпадают друг с другом, так что задачи об их вычислении полностью эквивалентны, и ниже мы говорим о работе, производимой над телом теплоизолированным внешним источником работы.

В течение процесса тело может обмениваться теплом и работой со средой. Работа, произведённая над телом средой, должна быть, конечно, выделена из полной произведённой над телом работы, так как нас интересует лишь та работа, которая производится данным внешним источником. Таким образом, полное изменение энергии тела ΔE при некотором (не обязательно малом) изменении его состояния складывается из трёх частей: из произведённой над телом работы внешнего источника R , из работы, произведённой средой и из полученного от среды тепла. Как уже было указано, благодаря большим размерам среды её температуру и давление можно считать постоянными; поэтому произведённая ею над телом работа есть $P_0 \Delta V_0$, а отданное ею количество тепла равно — $T_0 \Delta S_0$ (буквы с индексом нуль относятся к среде, а без индекса — к телу). Таким образом, имеем:

$$\Delta E = R + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0.$$

Поскольку объём среды вместе с телом остаётся неизменным, то $\Delta V_0 = -\Delta V$. Далее, в силу закона возрастания энтропии имеем: $\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$ (энтропия теплоизолированного источника работы вообще не меняется), так что $\Delta S_0 \geq -\Delta S$. Поэтому из $R = \Delta E - P_0 \Delta V_0 + T_0 \Delta S_0$ находим:

$$R \geq \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V. \quad (20,1)$$

Знак равенства достигается при обратимом процессе. Таким образом, мы снова приходим к выводу, что переход совершается с минимальной затратой работы (и, соответственно, обратный переход — с максимальным производством работы), если он происходит обратимо. Величина минимальной работы определяется формулой

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V) \quad (20,2)$$

(T_0 и P_0 как постоянные величины могут быть внесены под знак Δ), т. е. эта работа равна изменению величины $E - T_0 S + P_0 V$. Для максимальной работы формула должна быть, очевидно, написана с обратным знаком:

$$|R|_{\max} = -\Delta(E - T_0 S + P_0 V), \quad (20,3)$$

так как начальное и конечное состояния меняются местами.

Если в течение процесса тело находится в каждый данный момент в равновесном состоянии (но, конечно, не в равновесии со средой), то для бесконечно малого изменения состояния формулу (20,2) можно написать в другом виде; подставив $dE = T dS - P dV$ в $dR_{\min} = dE - T_0 dS + P_0 dV$, находим:

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV. \quad (20,4)$$

Отметим два важных частных случая. Если объём и температура тела остаются неизменными, причём последняя равна температуре среды, то из (20,2) имеем: $R_{\min} = \Delta(E - TS)$, или

$$R_{\min} = \Delta F, \quad (20,5)$$

т. е. минимальная работа равна изменению свободной энергии тела. Если же постоянны температура и давление тела, причём $T = T_0$, $P = P_0$, то имеем:

$$R_{\min} = \Delta\Phi, \quad (20,6)$$

т. е. работа, произведённая внешним источником, равна изменению термодинамического потенциала тела.

Подчеркнём, что в обоих этих частных случаях речь должна идти о теле, которое не находится в равновесии, и поэтому его состояние не определяется одними только T и V (или P); в противном случае постоянство этих величин означало бы, что никакого процесса вообще не происходит. Речь может идти, например, о химической реакции в смеси реагирующих друг с другом веществ, о процессе растворения и т. п.

Предположим теперь, что находящееся во внешней среде тело предоставлено самому себе и над ним не производится никакой работы. В этом теле будут происходить самопроизвольные необратимые процессы, приводящие его в равновесие. В неравенстве (20,1) надо теперь положить $R = 0$, поэтому будет:

$$\Delta(E - T_0 S + P_0 V) \leq 0. \quad (20,7)$$

Это значит, что в результате происходящих с телом процессов величина $E - T_0 S + P_0 V$ будет убывать, так что в равновесии она достигнет минимума.

В частности, при самопроизвольных процессах с постоянными температурой $T = T_0$ и давлением $P = P_0$ убывает термодинамический потенциал тела Φ , а при процессах с постоянными температурой $T = T_0$ и объёмом тела убывает его свободная энергия F . Эти результаты были уже получены с другой точки зрения в § 15. Отметим, что произведённый нами здесь вывод по существу не предполагает, что температура и объём (или давление) тела остаются постоянными в течение всего процесса: можно утверждать, что термодинамический потенциал (или свободная энергия) тела уменьшится в результате

всякого процесса, в начале и конце которого температура и давление (или объём) одинаковы (и равны температуре и давлению среды), даже если они в течение процесса менялись.

Минимальной работе можно приписать ещё и другой термодинамический смысл. Пусть S_{π} есть полная энтропия тела вместе со средой; если тело находится в равновесии со средой, то S_{π} есть функция от их полной энергии E_{π} :

$$S_{\pi} = S_{\pi}(E_{\pi}).$$

Пусть тело не находится в равновесии со средой; тогда их суммарная энтропия отличается от значения $S_{\pi}(E_{\pi})$ (при том же значении их суммарной энергии E_{π}) на некоторую величину $\Delta S_{\pi} < 0$. На рис. 2 сплошная линия изображает функцию $S_{\pi}(E_{\pi})$, а вертикальный отрезок ab — величину $-\Delta S_{\pi}$. Горизонтальный же отрезок bc есть изменение полной энергии при обратимом переходе тела из состояния равновесия со средой в состояние, соответствующее точке b . Другими словами, этот отрезок изображает минимальную работу, которую должен затратить некоторый внешний источник для приведения тела из состояния равновесия со средой в данное; состояние равновесия, о котором при этом идёт речь (точка c на рис. 2), разумеется, не совпадает с состоянием равновесия, соответствующим данному значению E_{π} (точка a).

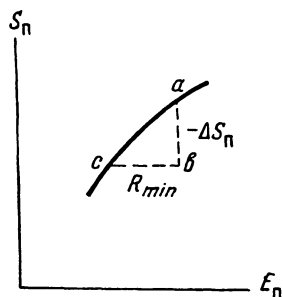


Рис. 2.

Поскольку тело представляет собой весьма малую часть всей системы, то происходящие с ним процессы приводят лишь к относительно ничтожным изменениям полной энергии и энтропии. Из графика на рис. 2 следует поэтому, что

$$\Delta S_{\pi} = - \frac{dS_{\pi}(E_{\pi})}{dE_{\pi}} R_{\min}.$$

Но производная $\frac{dE_{\pi}}{dS_{\pi}}$ есть равновесная температура системы, т. е. температура среды T_0 . Таким образом,

$$\Delta S_{\pi} = - \frac{R_{\min}}{T_0} = - \frac{1}{T_0} (\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \quad (20,8)$$

Эта формула определяет, насколько отличается энтропия замкнутой системы (тело + среда) от своего наибольшего возможного значения, если тело не находится в равновесии со средой; при этом ΔE , ΔS и ΔV — разности между энергией, энтропией и объёмом тела и их значениями в состоянии полного равновесия.

§ 21. Термодинамические неравенства

Получая условия теплового равновесия из условия максимальной энтропии, мы до сих пор рассматривали лишь её первые производные. Требуя обращения в нуль производных по энергии и объёму, мы получили (§ 9, 12) в качестве условий равновесия условия равенства температур и давлений во всех частях тела. Однако равенство нулю первых производных является лишь необходимым условием экстремума и не обеспечивает того, чтобы энтропия имела именно максимум. Выяснение же достаточных условий максимуму требует, как известно, исследования второго дифференциала функции.

Это исследование, однако, удобнее произвести, исходя не непосредственно из условия максимальной энтропии замкнутой системы, а из другого, эквивалентного ему условия¹⁾. Выделим из рассматриваемого тела некоторую малую (но макроскопическую) часть. По отношению к этой части остальные области тела можно рассматривать как внешнюю среду. Тогда, как мы видели в предыдущем параграфе, можно утверждать, что в равновесии имеет минимум величина

$$E - T_0 S + P_0 V,$$

где E , S , V — энергия, энтропия и объём данной части тела, а T_0 , P_0 — температура и давление среды, т. е. остальных частей тела. T_0 и P_0 являются, очевидно, в то же время температурой и давлением рассматриваемой части в состоянии равновесия.

Таким образом, при всяком малом отклонении от равновесия изменение величины $E - T_0 S + P_0 V$ должно быть положительно, т. е.

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0. \quad (21,1)$$

Другими словами, можно сказать, что минимальная работа, которую надо затратить для того, чтобы перевести данную часть тела из состояния равновесия в любое другое близкое состояние, должна быть положительна.

В дальнейшем во всех коэффициентах, стоящих при отклонениях термодинамических величин от их равновесных значений, будут подразумеваться равновесные значения, соответственно чему индексы нуль будут опускаться.

Разлагая δE в ряд (рассматривая E как функцию S и V), получим с точностью до членов второго порядка:

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 \right).$$

¹⁾ Что касается зависимости энтропии от импульсов макроскопического движения, то для неё нами уже были исследованы условия, налагаемые как на первые, так и на вторые производные (§ 10), в результате чего были найдены требование отсутствия внутренних макроскопических движений в теле и требование положительности температуры.

Но $\frac{\partial E}{\partial S} = T$, $\frac{\partial E}{\partial V} = -P$, так что члены первого порядка здесь равны $T\delta S - P\delta V$ и при подстановке δE в (21,1) сокращаются. Таким образом, получаем условие

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 > 0. \quad (21,2)$$

Как известно, для того чтобы такое неравенство имело место при произвольных δS и δV , необходимо соблюдение двух условий¹⁾:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \quad (21,3)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (21,4)$$

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 (21,3) приобретает вид $T/C_v > 0$ и, поскольку $T > 0$, то и

$$C_v > 0, \quad (21,5)$$

т. е. теплоёмкость при постоянном объёме всегда положительна.

Условие (21,4) 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:

$$\frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} = \frac{\partial (T, P)}{\partial (T, V)} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0.$$

Поскольку $C_v > 0$, это равносильно условию

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0, \quad (21,6)$$

т. е. увеличение объёма при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления.

¹⁾ Особый случай, когда в (21,4) стоит знак равенства, будет рассмотрен в дальнейшем, в § 80.

Условия (21,5) и (21,6) называются *термодинамическими неравенствами*. Состояния, в которых эти условия не выполнены, неустойчивы и в природе существовать не могут.

В § 16 было уже отмечено, что в силу неравенства (21,6) и формулы (16,9) всегда $C_p > C_v$. Ввиду (21,5) можно поэтому заключить, что всегда и

$$C_p > 0. \quad (21,7)$$

Положительность C_v и C_p означает, что энергия есть монотонно возрастающая функция температуры при постоянном объёме, а тепловая функция — такая же функция температуры, но при постоянном давлении. Энтропия же монотонно возрастает с температурой как при постоянном объёме, так и при постоянном давлении.

Условия (21,5—6), выведенные для любой малой части тела, справедливы, конечно, и для всего тела в целом, так как в равновесии температуры и давления всех частей равны друг другу. При этом предполагается, что тело однородно (только такие тела мы пока и рассматриваем). Подчёркнём, что выполнение условий (21,5—6) связано именно с однородностью тела. Можно, например, рассмотреть тело, частицы которого удерживаются вместе гравитационными силами; такое тело будет, очевидно, неоднородным, — оно будет уплотнено по направлению к центру. Для такого тела в целом теплоёмкость может быть и меньше нуля, т. е. тело может нагреваться по мере уменьшения энергии. Заметим, что это не противоречит тому, что теплоёмкость положительна для каждой малой части тела, так как энергия всего тела в таких условиях не равна сумме энергий его частей — существует ещё дополнительная энергия гравитационного взаимодействия между этими частями.

Выведенные нами неравенства являются условиями равновесия. Их выполнение, однако, ещё недостаточно для того, чтобы равновесие было полностью устойчивым.

Именно, могут существовать такие состояния, при бесконечно малом отклонении от которых энтропия уменьшается, так что тело вслед за этим возвращается в исходное состояние, в то время как при некотором конечном отклонении энтропия может оказаться большей, чем в исходном состоянии. При таком конечном отклонении тело не вернётся 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 надо различать так называемые *метастабильные* и *стабильные* состояния. Если тело находится в метастабильном состоянии, то при достаточном отклонении от него тело может не вернуться в исходное состояние. Хотя метастабильное состояние в известных пределах устойчиво, но рано или поздно тело всё равно

перейдёт из него в другое, стабильное состояние. Последнее соответствует наибольшему из всех возможных максимумов энтропии; выведенное из такого состояния тело рано или поздно вернётся в него обратно.

§ 22. Принцип Ле-Шателье

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из среды и погружённого в неё тела. Пусть S есть полная энтропия системы, а y — некоторая величина, относящаяся к телу, причём такая, что условие максимума S по отношению к ней, т. е.

$$\frac{\partial S}{\partial y} = 0,$$

означает, что тело само по себе находится в равновесии, не находясь при этом обязательно в равновесии со средой. Пусть, далее, x есть другая термодинамическая величина, относящаяся к тому же телу, причём такая, что если, кроме $\frac{\partial S}{\partial y} = 0$, имеет место также и

$$\frac{\partial S}{\partial x} = 0,$$

то это означает, что тело находится не только в своём внутреннем равновесии, но также и в равновесии со средой.

Введём обозначения

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial S}{\partial y}. \quad (22,1)$$

При полном термодинамическом равновесии энтропия S должна быть максимальна. Для этого, кроме условий

$$X = 0, \quad Y = 0, \quad (22,2)$$

должны выполняться также неравенства

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0, \quad (22,3)$$

причём

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0. \quad (22,4)$$

Предположим теперь, что путём какого-либо незначительного внешнего воздействия нарушается равновесие тела со средой, причём несколько изменяется величина x и нарушается условие $X=0$; о величине же y предполагаем, что она данным воздействием непосредственно не затрагивается. Пусть Δx есть изменение величины x ; тогда изменение величины X в момент воздействия будет:

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Изменение x при постоянном y приводит, конечно, к нарушению также и условия $Y=0$, т. е. внутреннего равновесия тела. После того как это равновесие снова восстановится, величина $X \equiv \Delta X$ будет иметь значение

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{Y=0} \Delta x,$$

где производная берётся при постоянном, равном нулю, значении Y .

Сравним оба значения ΔX . Пользуясь свойствами якобианов, имеем:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y} \right)_x}.$$

Знаменатель второго члена в этом выражении положителен согласно условию (22,3); учитывая также неравенство (22,4), мы находим, что

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{Y=0} > 0, \quad (22,5)$$

или

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{Y=0}|. \quad (22,6)$$

Неравенства (22,5) или (22,6) составляют содержание так называемого *принципа Ле-Шателье*.

Будем рассматривать изменение Δx величины x как меру внешнего воздействия на тело, а ΔX — как меру изменения свойств тела под влиянием этого воздействия. Неравенство (22,6) показывает, что при восстановлении внутреннего равновесия тела после внешнего воздействия, выводящего его из этого равновесия, значение ΔX уменьшается. Поэтому принцип Ле-Шателье можно сформулировать следующим образом:

Внешнее воздействие, выводящее тело из равновесия, стимулирует в нём процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

Поясним сказанное примерами.

Прежде всего удобно несколько видоизменить определение величин X и Y , воспользовавшись формулой (20,8), согласно которой изменение энтропии системы среда + тело равно $-R_{\min}/T_0$, где T_0 — температура среды, а R_{\min} — минимальная работа, необходимая для приведения тела из состояния равновесия со средой в данное. Поэтому можно написать:

$$X = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x}, \quad Y = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial y}. \quad (22,7)$$

Для бесконечно малого изменения состояния тела имеем (см. (20,4)):

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV;$$

все величины без индекса здесь и ниже относятся к телу, а с индексом 0 — к среде.

Пусть x есть энтропия тела S . Тогда $X = \frac{T - T_0}{T_0}$. Условие равновесия $X = 0$ даёт $T = T_0$, т. е. равенство температур тела и среды. Неравенства (22,5) и (22,6) принимают вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} > 0, \quad (22,8)$$

$$|(\Delta T)_y| > |(\Delta T)_{Y=0}|. \quad (22,9)$$

Смысл этих неравенств заключается в следующем. Изменение величины x — энтропии тела — означает, что телу сообщается (или от тела отнимается) некоторое количество тепла. В результате нарушается равновесие самого тела и, в частности, изменяется его температура (на величину $(\Delta T)_y$). Восстановление равновесия в теле приводит к тому, что изменение его температуры по абсолютной величине уменьшится (станет равным $(\Delta T)_{Y=0}$), т. е. как бы ослабляется результат воздействия, выводящего тело из равновесия. Можно сказать, что нагревание (охлаждение) тела стимулирует в нём процессы, стремящиеся понизить (повысить) его температуру.

Пусть теперь x есть объём тела V . Тогда $X = -\frac{P - P_0}{T_0}$. В равновесии $X = 0$, т. е. $P = P_0$. Неравенства (22,5) и (22,6) дают:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0} < 0, \quad (22,10)$$

$$|(\Delta P)_y| > |(\Delta P)_{Y=0}|. \quad (22,11)$$

Если тело выводится из равновесия путём изменения его объёма (при неизменной температуре), то меняется, в частности, его давление; восстановление равновесия в теле приводит к уменьшению абсолютной величины изменения давления. Имея в виду, что уменьшение объёма тела увеличивает его давление (и наоборот), можно сказать, что уменьшение (увеличение) объёма тела стимулирует в нём процессы, стремящиеся уменьшить (увеличить) его давление.

В дальнейшем мы встретимся с целым рядом различных применений этих результатов (к растворам, химическим реакциям и т. п.).

Отметим ещё, что если в неравенствах (22,8) в качестве величины y взять объём тела, то будем иметь:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_p}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p},$$

поскольку условие $Y = 0$ означает в этом случае $P = P_0$, т. е. постоянство давления. Таким образом, мы снова получаем известные уже нам неравенства

$$C_p > C_v > 0.$$

Аналогично, если в (22,10) в качестве $у$ взять энтропию тела, то условие $Y = 0$ будет означать постоянство температуры $T = T_0$, и мы найдём:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

— тоже известный уже нам результат.

§ 23. Теорема Нернста

Тот факт, что теплоёмкость C_v положительна, означает, что энергия есть монотонно возрастающая функция температуры. Напротив, при падении температуры энергия монотонно уменьшается, и, следовательно, при наименьшей возможной температуре, т. е. при абсолютном нуле, тело должно находиться в состоянии с наименьшей возможной энергией. Если рассматривать энергию тела как сумму энергий частей, на которые мы можем мысленно его разделить, то можно утверждать, что и каждая из этих частей будет находиться в состоянии с наименьшей энергией; ясно, что минимальному значению суммы должны соответствовать и минимальные значения всех её слагаемых.

Таким образом, при абсолютном нуле любая часть тела должна находиться в одном определённом — а именно, в основном — квантовом состоянии. Другими словами, статистические веса этих частей равны единице, а потому равно единице и их произведение, т. е. статистический вес макроскопического состояния тела в целом. Энтропия же тела — логарифм его статистического веса — равна, следовательно, нулю.

Поэтому мы приходим к следующему важному заключению: энтропия всякого тела обращается в нуль при абсолютном нуле температуры (так называемая *теорема Нернста*)¹⁾.

Подчеркнём, что эта теорема является следствием квантовой статистики, в которой существенную роль играет понятие о дискретных квантовых состояниях. Она не может быть доказана в чисто классической статистике, в которой энтропия вообще определяется лишь с точностью до произвольной аддитивной постоянной (см. § 7).

Теорема Нернста позволяет сделать заключения и о поведении некоторых других термодинамических величин при $T \rightarrow 0$.

Так, легко видеть, что при $T = 0$ обращаются в нуль теплоёмкости — как C_p , так и C_v :

$$C_p = C_v = 0 \quad \text{при } T = 0. \quad (23,1)$$

¹⁾ Во избежание недоразумений подчеркнём, что речь идёт о стремлении температуры к нулю при каких-либо в остальном неизменных условиях — скажем, при постоянном объёме или постоянном давлении. Если же, например, стремить к нулю температуру газа одновременно с неограниченным уменьшением его плотности, то энтропия может и не обратиться в нуль.

Это следует непосредственно из определения теплоёмкости, написанного в виде

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}.$$

При $T \rightarrow 0$ имеем: $\ln T \rightarrow -\infty$, а поскольку S стремится к постоянному пределу (к нулю), ясно, что написанная производная стремится к нулю.

Далее, обращается в нуль коэффициент теплового расширения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{при } T = 0. \quad (23,2)$$

Действительно, эта производная равна производной $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ (см. (16,4)), обращаемой при $T=0$ в нуль, поскольку $S=0$ при $T=0$ и произвольном давлении.

Аналогично убеждаемся в том, что и

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \text{при } T = 0. \quad (23,3)$$

Обычно энтропия обращается при $T \rightarrow 0$ в нуль по степенному закону, т. е. как $S = aT^n$, где a — функция давления или объёма. Очевидно, что в этом случае теплоёмкости и величины $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ обращаются в нуль по тому же закону (с тем же n).

Наконец, можно видеть, что разность $C_p - C_v$ обращается в нуль быстрее, чем самые теплоёмкости, т. е.

$$\frac{C_p - C_v}{C_p} = 0 \quad \text{при } T = 0. \quad (23,4)$$

Действительно, пусть, например, $S = aT^n$. Из формулы (16,9) видно, что тогда $C_p - C_v \sim T^{2n+1}$, так что $(C_p - C_v)/C_p \sim T^{n+1}$ (следует иметь в виду, что сжимаемость $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ остаётся при $T=0$, вообще говоря, отличной от нуля конечной величиной).

Если известна теплоёмкость тела во всём диапазоне изменения температуры, то энтропия может быть вычислена путём интегрирования, причём теорема Нернста позволяет установить значение постоянной интегрирования. Так, зависимость энтропии от температуры при заданном значении давления определится по формуле

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (23,5)$$

Для тепловой функции аналогичная формула гласит:

$$W = W_0 + \int_0^T C_p dT, \quad (23,6)$$

где W_0 — значение тепловой функции при $T = 0$. Для термодинамического потенциала $\Phi = W - TS$ соответственно имеем:

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (23,7)$$

§ 24. Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Наряду с энергией и энтропией свойством аддитивности обладают также и такие термодинамические величины, как F , Φ , W (как это следует непосредственно из их определения, если учесть, что давление и температура постоянны вдоль находящегося в равновесии тела). Это свойство позволяет сделать определённые заключения о характере зависимости всех этих величин от числа частиц в теле. Мы будем рассматривать здесь тела, состоящие из одинаковых частиц (молекул); все результаты могут быть непосредственно обобщены на тела, состоящие из различных частиц — смеси (см. § 83).

Аддитивность величины означает, что при изменении количества вещества (а с ним и числа частиц N) в некоторое число раз эта величина меняется во столько же раз. Другими словами, можно сказать, что аддитивная термодинамическая величина должна быть однородной функцией первого порядка относительно аддитивных переменных.

Выразим энергию тела в виде функции энтропии и объёма, а также числа частиц. Поскольку S и V сами по себе тоже аддитивны, эта функция должна иметь вид

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \quad (24,1)$$

что является наиболее общим видом однородной функции первого порядка от N , S и V .

Свободная энергия F есть функция от N , T и V . Поскольку температура постоянна вдоль тела, а объём аддитивен, то из тех же соображений мы можем написать:

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right). \quad (24,2)$$

Совершенно аналогично для тепловой функции W , выраженной в виде функции от N , S и давления P , мы получим:

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right). \quad (24,3)$$

Наконец, для термодинамического потенциала как функции от N , P , T имеем:

$$\Phi = Nf(P, T). \quad (24,4)$$

В предыдущем изложении мы по существу рассматривали число частиц как параметр, имеющий для каждого тела заданное постоянное значение. Будем теперь формально рассматривать N как ещё одну независимую переменную. Тогда в термодинамических тождествах должны быть добавлены члены, пропорциональные dN . Например, для полного дифференциала энергии будем писать:

$$dE = T dS - P dV + \mu dN, \quad (24,5)$$

где посредством μ мы обозначили частную производную

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}. \quad (24,6)$$

Величина μ называется *химическим потенциалом* тела. Аналогично дифференциалы F , Φ и W равны теперь

$$dW = T dS + V dP + \mu dN, \quad (24,7)$$

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN, \quad (24,8)$$

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN \quad (24,9)$$

с тем же μ . Из этих формул следует, что

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P, T}, \quad (24,10)$$

т. е. химический потенциал можно получить дифференцированием любой из величин E , W , F , Φ по числу частиц, однако при этом он окажется выраженным через различные переменные.

Дифференцируя Φ , написанное в виде (24,4), найдём, что $\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = f(P, T)$, т. е.

$$\Phi = N\mu. \quad (24,11)$$

Таким образом, химический потенциал тела (состоящего из одинаковых частиц) есть не что иное, как его термодинамический потенциал, отнесённый к одной молекуле. Будучи выражен в функции от P и T , химический потенциал не зависит от N . Для дифференциала химического потенциала мы можем, следовательно, сразу написать следующее выражение:

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (24,12)$$

где s и v — энтропия и объём, отнесённые к одной молекуле.

Если рассматривать (как мы до сих пор обычно делали) определённое количество вещества, то число частиц в нём есть заданная постоянная величина, а его объём — величина переменная. Выделим теперь внутри тела некоторый определённый объём и будем рассматривать то вещество, которое заключено в этом объёме; при

этом переменной величиной будет число частиц N , а объём V будет постоянным. Тогда, например, тождество (24,8) сведётся к

$$dF = -S dT + \mu dN.$$

Здесь независимыми переменными являются T и N ; введём такой термодинамический потенциал, для которого второй независимой переменной было бы не N , а μ . Для этого подставляем $\mu dN = d(\mu N) - N d\mu$ и получаем:

$$d(F - \mu N) = -S dT - N d\mu.$$

Но $\mu N = \Phi$, а $F - \Phi = -PV$. Таким образом, новый термодинамический потенциал (который мы обозначим буквой Ω) равен просто

$$\Omega = -PV, \quad (24,13)$$

причём

$$d\Omega = -S dT - N d\mu. \quad (24,14)$$

Число частиц получается дифференцированием Ω по химическому потенциалу при постоянных температуре и объёме

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (24,15)$$

Подобно тому как было доказано равенство между собой небольших изменений E , W , F и Φ (при постоянных соответствующих парах величин — см. (15,12)), легко показать, что изменение $(\delta \Omega)_{T, \mu, V}$ при постоянных T , μ , V обладает тем же свойством. Иными словами,

$$(\delta E)_{S, V, N} = (\delta F)_{T, V, N} = (\delta \Phi)_{T, P, N} = (\delta W)_{S, P, N} = (\delta \Omega)_{T, V, \mu}. \quad (24,16)$$

Наконец, аналогично тому, как это было сделано в § 15 и 20 для свободной энергии и термодинамического потенциала, можно показать, что работа при обратимом процессе, происходящем при постоянных T , V и μ , равна изменению потенциала Ω . В состоянии же теплового равновесия потенциал Ω имеет минимальное значение по отношению ко всякому изменению состояния при постоянных T , V , μ .

З а д а ч а

Получить выражение для теплоёмкости C_v в переменных T , μ , V .

Решение. Преобразуем производную $C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N}$ к переменным T , V , μ , для чего пишем (рассматривая V всё время как постоянную):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, N)} = \frac{\frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)}}{\frac{\partial(T, N)}{\partial(T, \mu)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T}.$$

Но $\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_T = -\frac{\partial^2 \Omega}{\partial T \partial \mu} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$; поэтому

$$C_v = T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T} \right\}.$$

§ 25. Равновесие тела во внешнем поле

Рассмотрим тело, находящееся в постоянном (во времени) внешнем поле. Различные части тела находятся при этом в различных условиях, поэтому тело будет неоднородным. Одним из условий равновесия такого тела является попрежнему постоянство температуры вдоль тела; давление же будет теперь различно в различных его точках.

Для вывода второго условия равновесия выделим из тела два определённых соприкасающихся объёма и потребуем максимальности их энтропии $S = S_1 + S_2$ при неизменном состоянии остальных частей тела. Одно из необходимых условий максимума заключается в равенстве нулю производной $\frac{\partial S}{\partial N_1}$. Поскольку общее число частиц $N_1 + N_2$ в двух данных частях тела рассматривается как постоянное, имеем:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

Но из тождества $dE = T dS + \mu dN$, написанного в виде

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T} dN,$$

мы видим, что производная $\frac{\partial S}{\partial N}$ (при постоянных E и T) равна $-\mu/T$.

Таким образом, имеем: $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$. Но при равновесии $T_1 = T_2$, так что и $\mu_1 = \mu_2$. Мы приходим, следовательно, к результату, что при равновесии во внешнем поле, кроме постоянства температуры, должно соблюдаться условие

$$\mu = \text{const}, \quad (25,1)$$

т. е. химические потенциалы всех частей тела должны быть равны друг другу. При этом химический потенциал каждой части есть функция её температуры и давления, а также параметров, определяющих внешнее поле. Если поле отсутствует, то из постоянства μ и T автоматически следует и постоянство давления.

В поле тяготения потенциальная энергия молекулы u есть функция только координат x, y, z её центра тяжести (и не зависит от расположения атомов внутри молекулы). В этом случае изменение термодинамических величин тела сводится к добавлению к его энергии потенциальной энергии молекул в поле. В частности, химический потен-

циал (термодинамический потенциал, отнесённый к одной молекуле) примет вид $\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$, где $\mu_0(P, T)$ есть химический потенциал в отсутствии поля. Таким образом, условие равновесия в поле тяготения можно написать в виде

$$\mu_0(P, T) + u(x, y, z) = \text{const.} \quad (25,2)$$

В частности, в однородном поле тяжести $u = mgz$ (m — масса молекулы, g — ускорение силы тяжести, z — вертикальная координата).

Дифференцируя равенство (25.2) по координате z при постоянной температуре, получим

$$v dP = -mg dz,$$

где $v = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P}\right)_T$ — удельный объём. При небольших изменениях давления v можно считать постоянным. Вводя плотность $\rho = m/v$ и интегрируя, получим:

$$P = \text{const} - \rho g z,$$

т. е. обычную формулу для гидростатического давления в несжимаемой жидкости.

§ 26. Вращающиеся тела

В состоянии теплового равновесия возможно, как мы видели в § 10, лишь равномерное поступательное движение и равномерное вращение тела как целого. Равномерное поступательное движение никакого особого рассмотрения не требует, так как согласно принципу относительности Галилея оно никак не сказывается на механических, а потому и термодинамических свойствах тела, и его термодинамические величины меняются лишь в том смысле, что к энергии добавляется кинетическая энергия тела.

Рассмотрим тело, равномерно вращающееся вокруг неподвижной оси с угловой скоростью Ω . Пусть $E(p, q)$ есть энергия тела в неподвижной системе координат, а $E'(p, q)$ — энергия в системе координат, вращающейся вместе с телом. Как известно из механики, эти величины связаны друг с другом соотношением

$$E'(p, q) = E(p, q) - \Omega M(p, q), \quad (26,1)$$

где $M(p, q)$ — момент импульса тела ¹⁾.

¹⁾ См., например, «Механика», § 51. Действительно, скорость v частицы в неподвижной системе координат связана с её же скоростью v' во вращающейся системе посредством $v = v' + [\Omega r]$, где r — радиус-вектор частицы. Поэтому функция Лагранжа вращающегося тела есть

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

(суммирование производится по всем частицам тела, U — потенциальная энер-

Таким образом, энергия $E'(p, q)$ зависит, как от параметра, от угловой скорости Ω , причём

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

Усредняя это равенство по статистическому распределению и воспользовавшись формулой (11,3), получим:

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \Omega}\right)_S = -M, \quad (26,2)$$

где $E' = \overline{E'(p, q)}$, $M = \overline{M(p, q)}$ — средние (термодинамические) энергия и момент импульса тела.

На основании этого соотношения мы можем написать термодинамическое тождество для вращающихся тел при заданном объёме в виде

$$dE' = T dS - M d\Omega. \quad (26,3)$$

Для свободной энергии $F' = E' - TS$ (во вращающейся системе координат) соответственно имеем:

$$dF' = -S dT - M d\Omega. \quad (26,4)$$

Усредняя равенство (26,1), получим:

$$E' = E - M\Omega. \quad (26,5)$$

их взаимодействия). Импульс отдельной частицы во вращающейся системе координат есть

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

т. е. совпадает с импульсом в неподвижной системе координат. Энергия (функция Гамильтона) во вращающейся системе вычисляется по формуле

$$E' = \sum \mathbf{p}\mathbf{v}' - L = \frac{1}{2} \sum m\mathbf{v}'^2 - \frac{1}{2} \sum m[\Omega \mathbf{r}]^2 + U, \quad (2)$$

причём скорости \mathbf{v}' должны быть выражены через \mathbf{p}' ; это даёт:

$$E' = \sum \frac{p'^2}{2m} + U - \Omega M, \quad (3)$$

где $M = \sum [\mathbf{r}\mathbf{p}]$ — момент импульса тела, одинаковый в силу (1) в неподвижной и вращающейся системах координат. В силу того же равенства $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$ энергия в неподвижной системе

$$E = \sum \frac{p^2}{2m} + U = \sum \frac{p'^2}{2m} + U,$$

и, подставляя в (3), получим искомую формулу (26,1).

Мы проводим здесь все вычисления для классической механики; в квантовой теории в точности те же соотношения справедливы для операторов соответствующих величин. Поэтому все выводимые ниже термодинамические соотношения совершенно не зависят от того, какой механикой описывается движение частиц тела.

Дифференцируя это равенство и подставляя (26,3), получим термодинамическое тождество для энергии в неподвижной системе координат:

$$dE = T dS + \Omega dM. \quad (26,6)$$

Для свободной энергии $F = E - TS$ соответственно имеем:

$$dF = -S dT + \Omega dM. \quad (26,7)$$

Таким образом, в этих тождествах независимой переменной является не угловая скорость, а момент импульса, причём

$$\Omega = \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T. \quad (26,8)$$

Как известно из механики, равномерное вращение в известном смысле эквивалентно появлению двух силовых полей: поля центробежных сил и поля кориолисовых сил. Центробежные силы пропорциональны размерам тела (они содержат расстояние до оси вращения); силы же Кориолиса от размеров тела не зависят вовсе. Благодаря этому обстоятельству влияние последних на термодинамические свойства вращающегося макроскопического тела совершенно ничтожно по сравнению с влиянием первых, и ими обычно можно полностью пренебречь¹⁾. Поэтому условие теплового равновесия вращающегося тела получится просто подстановкой в (25,2) в качестве $u(x, y, z)$ центробежной энергии частиц:

$$\mu_0(P, T) - \frac{m\Omega^2 r^2}{2} = \text{const}, \quad (26,9)$$

где μ_0 — химический потенциал покоящегося тела, m — масса молекулы, r — расстояние до оси вращения.

По той же причине полную энергию вращающегося тела E можно написать в виде суммы его внутренней энергии (которую мы обозначим здесь посредством $E_{\text{вн}}$) и кинетической энергии вращения.

$$E = E_{\text{вн}} + \frac{M^2}{2I}, \quad (26,10)$$

где I — момент инерции тела относительно оси вращения. Надо иметь в виду, что вращение, вообще говоря, меняет распределение масс в теле, поэтому момент инерции и внутренняя энергия тела сами, вообще говоря, зависят от Ω (или от M). Лишь при достаточно медленном вращении эти величины можно считать постоянными, не зависящими от Ω .

Рассмотрим изолированное равномерно вращающееся твёрдое тело с заданным распределением масс в нём. Поскольку энтропия

¹⁾ Можно показать, что в классической статистике кориолисовы силы вообще не влияют на статистические свойства тела — см. § 34.

тела есть функция его внутренней энергии, то в данном случае

$$S = S\left(E - \frac{M^2}{2I}\right).$$

Вследствие замкнутости тела его полная энергия и момент вращения сохраняются, а энтропия должна иметь максимальное значение, возможное при данных M и E . Поэтому мы приходим к выводу, что равновесное вращение тела происходит вокруг оси, относительно которой момент инерции имеет наибольшее возможное значение. Тем самым автоматически подразумевается, что ось вращения во всяком случае является осью инерции тела. Последнее обстоятельство, впрочем, заранее очевидно уже из следующих соображений: если тело вращается вокруг оси, не являющейся осью инерции, то, как известно из механики, ось вращения сама будет смещаться (прецессировать) в пространстве; другими словами, вращение будет неравномерным, а потому и неравновесным.

§ 27. Термодинамические соотношения в релятивистской области

Релятивистская механика приводит к ряду изменений в обычных термодинамических соотношениях. Мы рассмотрим здесь те из этих изменений, которые представляют наибольший интерес.

Если микроскопическое движение частиц, составляющих тело, становится релятивистским, то общие термодинамические соотношения не изменяются, но применение теории относительности к этому случаю позволяет получить важное неравенство между давлением и энергией тела:

$$P < \frac{E}{3V}, \quad (27,1)$$

где E — энергия тела, включающая в себя энергию покоя входящих в его состав частиц¹⁾.

Принципиальный интерес представляют изменения, вносимые общей теорией относительности в условия теплового равновесия при учёте создаваемого самим телом гравитационного поля. Рассмотрим неподвижное макроскопическое тело; его гравитационное поле будет, разумеется, постоянным²⁾. В постоянном гравитационном поле надо отличать сохраняющуюся энергию E_0 какой-либо малой части тела от энергии E , измеренной наблюдателем, находящимся в данном месте; эти две величины связаны друг с другом соотношением³⁾

$$E_0 = E\sqrt{-g_{00}},$$

¹⁾ Вывод этого неравенства — см., например, «Теория поля», 2-е изд. § 34.

²⁾ Напомним, что гравитационное поле называется постоянным, если можно выбрать систему отсчёта, в которой метрический тензор g_{ik} не зависит от временной координаты x^0 (см. «Теория поля», 2-е изд., § 88).

³⁾ См. «Теория поля», 2-е изд., § 88 (формула (88,9) с $v = 0$ и $E = mc^2$).

где g_{00} — временная компонента метрического тензора¹⁾. Но по самому смыслу приведённого в § 9 доказательства постоянства температуры вдоль находящегося в равновесии тела ясно, что должна быть постоянной величина, получающаяся дифференцированием энтропии по сохраняющейся энергии E_0 . Температура же T , измеренная наблюдателем, находящимся в данной точке пространства, получается дифференцированием энтропии по энергии E и, следовательно, будет различна в разных точках тела.

Для получения количественного соотношения замечаем, что энтропия по существу своего определения зависит исключительно от внутреннего состояния тела и потому не изменяется при появлении гравитационного поля (в той мере, в которой это поле не влияет на внутренние свойства тела, — условие, которое фактически всегда выполнено). Поэтому производная по энтропии от сохраняющейся энергии E_0 будет равна $T \sqrt{-g_{00}}$, и, таким образом, одно из условий теплового равновесия требует постоянства вдоль тела величины

$$T \sqrt{-g_{00}} = \text{const.} \quad (27,2)$$

Аналогичным образом видоизменяется второе условие равновесия — постоянство химического потенциала. Химический потенциал определяется как производная от энергии по числу частиц. Поскольку число частиц, разумеется, гравитационным полем не меняется, то для химического потенциала, измеренного в каждой данной точке, получаем такое же соотношение, как и для температуры:

$$\mu \sqrt{-g_{00}} = \text{const.} \quad (27,3)$$

Заметим, что соотношения (27, 2—3) можно написать в виде

$$T = \text{const} \frac{dx^0}{ds}, \quad \mu = \text{const} \frac{dx^0}{ds}, \quad (27,4)$$

позволяющем рассматривать тело не только в той системе отсчёта, в которой оно неподвижно, но и в таких, в которых оно движется (вращается как целое). При этом производная $\frac{dx^0}{ds}$ должна браться по мировой линии, описываемой данной точкой тела.

В слабом (ньютоновском) гравитационном поле $g_{00} = -1 - \frac{2\varphi}{c^2}$, где φ — гравитационный потенциал²⁾. Подставляя это выражение в (27,2) и извлекая корень, найдём в том же приближении

$$T = \text{const} \left(1 - \frac{\varphi}{c^2}\right). \quad (27,5)$$

¹⁾ В отсутствии гравитационного поля (галилеева метрика) $g_{00} = -1$; мы определяем метрический тензор выражением для интервала, написанным в виде $ds^2 = -g_{ik} dx^i dx^k$.

²⁾ См., например, «Теория поля», 2-е изд., § 86.

Имея в виду, что $\varphi < 0$, находим, что при равновесии температура выше в тех местах тела, в которых $|\varphi|$ больше, т. е. в глубине тела. При предельном переходе к нерелятивистской механике ($c \rightarrow \infty$) (27,5) переходит, как и следовало, в $T = \text{const}$.

Аналогичным образом можно преобразовать условие (27,3), причём надо иметь в виду, что релятивистский химический потенциал при предельном переходе к классической механике не переходит непосредственно в обычное (нерелятивистское) выражение для химического потенциала в отсутствии поля, которое мы обозначим здесь посредством μ_0 , а в $\mu_0 + mc^2$, где mc^2 — энергия покоя отдельной частицы тела. Поэтому имеем:

$$\mu \sqrt{-g_{00}} \cong (\mu_0 + mc^2) \left(1 + \frac{\varphi}{c^2}\right) \cong \mu_0 + mc^2 + m\varphi,$$

так что условие (27,3) переходит в

$$\mu_0 + m\varphi = \text{const},$$

что совпадает, как и следовало, с (25,2).

Наконец, укажем полезное соотношение, являющееся непосредственным следствием условий (27,2) и (27,3). Разделив одно на другое, найдём, что $\mu/T = \text{const}$, откуда следует:

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

С другой стороны, согласно термодинамическому тождеству (24,12) при постоянном (равном единице) объёме имеем:

$$dP = S dT + N d\mu,$$

где S , N — энтропия и число частиц единицы объёма тела. Подставляя сюда $dT = \frac{T}{\mu} d\mu$ и замечая, что $\mu N + ST = \Phi + ST = \varepsilon + P$ (ε — энергия, отнесённая к единице объёма), найдём искомое соотношение¹⁾

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dP}{\varepsilon + P}. \quad (27,6)$$

¹⁾ В нерелятивистском случае это соотношение переходит в тривиальное тождество: положив $\mu \cong mc^2$, $\varepsilon \cong \rho c^2 \gg P$ (ρ — плотность), получим $d\mu = v dP$ ($v = m/\rho$ — объём, отнесённый к одной частице), как и должно было быть при $T = \text{const}$.

ГЛАВА III

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

§ 28. Распределение Гиббса

Перейдём теперь к поставленной в главе I задаче о нахождении функции распределения для любого макроскопического тела, являющегося малой частью какой-либо большой замкнутой системы (подсистемой). Наиболее удобный и общий способ подхода к решению этой задачи основан на применении ко всей системе микроканонического распределения.

Выделим из замкнутой системы интересующее нас тело и будем рассматривать систему как составленную из двух частей: из данного тела и всей остальной её области, которую мы будем называть по отношению к телу «средой».

Микроканоническое распределение (6,6) напишется в виде

$$d\omega = \text{const} \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma', \quad (28,1)$$

где E , $d\Gamma$ и E' , $d\Gamma'$ относятся соответственно к телу и среде, а $E^{(0)}$ — заданное значение энергии замкнутой системы; этому значению должна быть равна сумма E и E' энергий тела и среды.

Нашей целью является нахождение вероятности ω_n такого состояния всей системы, при котором данное тело находится в некотором определённом квантовом состоянии (с энергией E_n), т. е. в состоянии, описанном микроскопическим образом. Микроскопическим же состоянием среды мы при этом не интересуемся, т. е. будем считать, что она находится в некотором макроскопически описанном состоянии. Пусть $\Delta\Gamma'$ есть статистический вес макроскопического состояния среды; обозначим также посредством $\Delta E'$ интервал значений энергии среды, соответствующий интервалу $\Delta\Gamma'$ квантовых состояний в указанном в § 7 смысле.

Искомую вероятность ω_n мы найдём, заменив в (28,1) $d\Gamma$ единицей, положив $E = E_n$ и проинтегрировав по $d\Gamma'$:

$$\omega_n = \text{const} \int \delta(E_n + E' - E^{(0)}) d\Gamma'.$$

Пусть $\Gamma'(E')$ — полное число квантовых состояний среды с энергией, меньшей или равной E' . Поскольку подинтегральное выражение зави-

сит только от E' , можно перейти к интегрированию по dE' , написав:

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'.$$

Производную $\frac{d\Gamma'}{dE'}$ заменяем (ср. § 7) отношением

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')/k}}{\Delta E'},$$

где $S'(E')$ — энтропия среды, как функция её энергии (функцией E' является, конечно, также и $\Delta E'$). Таким образом,

$$\omega_n = \text{const} \int \frac{e^{S'/k}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) dE'.$$

Благодаря наличию δ -функции интегрирование сводится к замене E' на $E^{(0)} - E_n$, и получаем:

$$\omega_n = \text{const} \left(\frac{e^{S'/k}}{\Delta E'} \right)_{E' = E^{(0)} - E_n}. \quad (28,2)$$

Учтём теперь, что вследствие малости тела его энергия E_n мала по сравнению с $E^{(0)}$. Величина $\Delta E'$ относительно очень мало меняется при незначительном изменении E' ; поэтому в ней можно просто положить $E' = E^{(0)}$, после чего она превратится в не зависящую от E_n постоянную. В экспоненциальном же множителе $e^{S'/k}$ надо разложить $S'(E^{(0)} - E_n)$ по степеням E_n , сохранив также и линейный член:

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

Но производная от энтропии S' по энергии есть не что иное, как $1/T$, где T — температура системы (температура тела и среды одинакова, так как система предполагается находящейся в равновесии).

Таким образом, мы получаем окончательно для ω_n следующее выражение:

$$\omega_n = A e^{-\frac{E_n}{kT}}, \quad (28,3)$$

где A — не зависящая от E_n нормировочная постоянная. Это — одна из важнейших формул статистики; она определяет статистическое распределение любого макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы. Распределение (28,3) называется *распределением Гиббса* или *каноническим распределением* (оно было открыто Гиббсом для классической статистики в 1901 г.).

Нормировочная постоянная A определяется условием $\sum \omega_n = 1$, откуда

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (28,4)$$

Среднее значение любой физической величины f , характеризующей данное тело, может быть вычислено с помощью распределения Гиббса по формуле

$$f = \sum_n \omega_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}}. \quad (28,5)$$

В классической статистике выражение, в точности соответствующее формуле (28,3), получается для функции распределения в фазовом пространстве:

$$\rho(p, q) = A e^{-\frac{E(p, q)}{kT}}, \quad (28,6)$$

где $E(p, q)$ — энергия тела как функция его координат и импульсов¹⁾. Нормировочная постоянная A определяется условием

$$\int \rho dp dq = A \int e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} dp dq = 1. \quad (28,7)$$

На практике часто приходится иметь дело со случаями, когда квазиклассическим является не всё микроскопическое движение частиц, а лишь движение, соответствующее части степеней свободы, в то время как по остальным степеням свободы движение является квантовым (так, например, может быть квазиклассическим поступательное движение молекул при квантовом характере внутримолекулярного движения атомов). В таком случае уровни энергии тела можно написать в виде функций от «квазиклассических» координат и импульсов: $E_n = E_n(p, q)$, где n обозначает совокупность квантовых чисел, определяющих «квантовую часть» движения, для которого значения p и q играют роль параметров. Формула распределения Гиббса напишется тогда в виде

$$d\omega_n(p, q) = A e^{-\frac{E_n(p, q)}{kT}} dp_{\text{кл}} dq_{\text{кл}}, \quad (28,8)$$

где $dp_{\text{кл}} dq_{\text{кл}}$ — произведение дифференциалов «квазиклассических» координат и импульсов.

Наконец, необходимо сделать следующее замечание по поводу круга вопросов, для решения которых можно применять распределение Гиббса. Мы всё время говорили о последнем как о статистическом распределении для подсистемы, каковым оно в действительности и является. Весьма важно, однако, что это же распределение можно

¹⁾ Во избежание недоразумений лишний раз напомним, что ω_n (или ρ) являются монотонными функциями энергии и отнюдь не должны иметь максимум при $E = \bar{E}$. Острый максимум при $E = \bar{E}$ имеет функция распределения по энергии, получающаяся умножением ω_n на $\frac{d\Gamma(E)}{dE}$.

с полным успехом применять и для определения основных статистических свойств замкнутых тел. Действительно, такие свойства тела, как значения его термодинамических величин или распределения вероятностей для координат и скоростей отдельных его частиц, очевидно, не зависят от того, рассматриваем ли мы тело как замкнутое или как помещённое в воображаемый термостат (§ 7). В последнем случае, однако, тело становится «подсистемой», и распределение Гиббса применимо к нему буквально. Отличие замкнутого тела от незамкнутого проявляется при применении распределения Гиббса по существу лишь при рассмотрении сравнительно мало интересного вопроса о флуктуациях полной энергии тела. Распределение Гиббса даёт для средней флуктуации этой величины отличное от нуля значение, которое для тела, находящегося в среде, имеет реальный смысл, а для замкнутого тела — совершенно фиктивно, так как энергия такого тела по определению постоянна и не флуктуирует.

Возможность применения (в указанном смысле) распределения Гиббса к замкнутым телам видна также и из того, что оно по существу очень слабо отличается от микроканонического (и в то же время несравненно удобнее для проведения конкретных расчётов). Действительно, микроканоническое распределение эквивалентно, грубо говоря, признанию равновероятными всех микросостояний тела, отвечающих заданному значению его энергии. Каноническое же распределение «размазано» по некоторому интервалу значений энергии, ширина которого (порядка величины средней флуктуации энергии), однако, для макроскопического тела ничтожно мала.

§ 29. Распределение Максвелла

Энергия $E(p, q)$ в формуле распределения Гиббса классической статистики всегда может быть представлена как сумма двух частей — кинетической и потенциальной энергий. Из них первая есть квадратичная функция от импульсов атомов¹⁾, а вторая — функция от их координат, причём вид этой функции зависит от закона взаимодействия частиц внутри тела (и от внешнего поля, если таковое имеется). Если кинетическую и потенциальные энергии обозначить соответственно как $K(p)$ и $U(q)$, то $E(p, q) = K(p) + U(q)$, и вероятность $d\omega = \rho(p, q) dp dq$ напишется в виде

$$d\omega = A e^{-\frac{U(q)}{kT} - \frac{K(p)}{kT}} dp dq,$$

т. е. разбивается на произведение двух множителей, из которых один зависит только от координат, а другой — только от импульсов. Это означает, что вероятности для импульсов (или скоростей) и координат независимы друг от друга в том смысле, что определённые зна-

1) Предполагается, что мы пользуемся декартовыми координатами.

чения импульсов никак не влияют на вероятности тех или иных значений координат, и наоборот. Таким образом, вероятность различных значений импульсов может быть написана в виде

$$d\omega_p = ae^{-\frac{K(p)}{kT}} dp, \quad (29,1)$$

а распределение вероятности для координат

$$d\omega_q = be^{-\frac{U(q)}{kT}} dq. \quad (29,2)$$

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 данного тела значениям импульсов или координат должны быть равны единице. Из этих условий можно определить постоянные a и b в (29,1) и (29,2).

Займёмся изучением распределения вероятностей для импульсов, ещё раз подчеркнув при этом весьма существенный факт, что в классической статистике такое распределение нисколько не зависит от рода взаимодействия частиц внутри системы или от рода внешнего поля и потому распределение может быть выражено в виде, пригодном для любых тел ¹⁾.

Кинетическая энергия всего тела равна сумме кинетических энергий каждого из входящих в него атомов, и вероятность опять разбивается на произведение множителей, из которых каждый зависит от импульсов только одного из атомов. Это вновь означает, что вероятности импульсов различных атомов не зависят друг от друга, т. е. импульс одного из них никак не влияет на вероятности импульсов всех других. Поэтому можно писать распределение вероятностей для импульсов каждого атома в отдельности.

Для атома с массой m кинетическая энергия равна

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m},$$

где p_x , p_y , p_z — декартовы составляющие его импульса, а распределение вероятностей имеет вид

$$d\omega_p = ae^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z.$$

Постоянная a определяется условием нормировки. С помощью известной формулы

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

¹⁾ В квантовой статистике это утверждение, вообще говоря, не справедливо.

находим:

$$a \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = a \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \right)^3 = \\ = a (2\pi mkT)^{3/2} = 1.$$

Отсюда $a = (2\pi mkT)^{-3/2}$, и мы получаем окончательно распределение вероятностей для импульсов в виде

$$d\omega_p = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z. \quad (29,3)$$

Переходя от импульсов к скоростям ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$), можно написать аналогичное распределение для скоростей:

$$d\omega_v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (29,4)$$

Это есть так называемое *распределение Максвелла* (1860 г.). Заметим, что оно снова распадается на произведение трёх независимых множителей:

$$d\omega_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x, \dots, \quad (29,5)$$

каждый из которых определяет распределение вероятностей для отдельной компоненты скорости.

Если тело состоит из молекул (например, многоатомный газ), то наряду с распределением Максвелла для отдельных атомов такое же распределение имеет место и для поступательного движения молекул как целых. Действительно, из кинетической энергии молекулы можно выделить в виде слагаемого энергии поступательного движения, в результате чего искомого распределение выделится в виде выражения (29,4), в котором под m надо будет понимать полную массу молекулы, а под v_x, v_y, v_z — компоненты скорости её центра инерции. Подчеркнём, что распределение Максвелла для поступательного движения молекул может иметь место вне зависимости от характера внутримолекулярного движения атомов (и вращения молекулы), в том числе и в случае, когда последнее должно описываться квантовым образом ¹⁾.

Выражение (29,4) написано в декартовых координатах в «пространстве скоростей». Если от декартовых координат перейти

¹⁾ Распределение Максвелла справедливо, очевидно, и для так называемого брауновского движения взвешенных в жидкости частиц.

к сферическим, то получится:

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta \cdot d\theta d\varphi dv, \quad (29,6)$$

где v — абсолютная величина скорости, а θ и φ — полярный угол и азимут, определяющие направление скорости. Интегрируя по углам, найдём распределение вероятностей для абсолютной величины скорости:

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad (29,7)$$

Иногда бывает удобно пользоваться цилиндрическими координатами в пространстве скоростей. Тогда

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_z^2 + v_r^2)}{2kT}} v_r dv_r dv_z d\varphi, \quad (29,8)$$

где v_z — компонента скорости по оси z , v_r — перпендикулярная к оси z компонента скорости, а φ — угол, определяющий направление последней.

Вычислим среднее значение кинетической энергии атома. Согласно определению средних значений и пользуясь (29,5), находим для любой декартовой компоненты скорости ¹⁾

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{kT}{m}. \quad (29,9)$$

Поэтому среднее значение кинетической энергии атома равно $\frac{3kT}{2}$.

¹⁾ Приведём для справок значения часто встречающихся при применениях распределения Максвелла интегралов вида

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx.$$

Подстановка $ax^2 = y$ даёт:

$$I_n = \frac{1}{2} a^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2} a^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right),$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция. В частности, если $n = 2r$, $r > 0$, то

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2r+1}}},$$

Мы можем, следовательно, сказать, что средняя кинетическая энергия всех частиц тела в классической статистике всегда равна $\frac{3NkT}{2}$, где N — полное число атомов.

Задачи

1. Найти среднее значение n -й степени абсолютной величины скорости.
Решение. Пользуясь (29,7), находим:

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

В частности, если n — чётное число ($n = 2r$), то

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

Если же $n = 2r + 1$, то

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

2. Найти средний квадрат флуктуации скорости.

Решение. Имеем:

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

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

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

3. Найти среднюю энергию, средний квадрат энергии и средний квадрат флуктуации кинетической энергии атома.

Решение. Пользуясь результатами задачи 1, находим:

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

4. Найти распределение вероятностей для кинетической энергии атома.

Решение.

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

где $(2r-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r-1)$. Если $r = 0$, то

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Если же $n = 2r + 1$, то

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2a^{r+1}}.$$

Тот же интеграл в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ равен в последнем случае нулю, а в первых двух — удвоенному интегралу от 0 до ∞ .

5. Найти распределение вероятностей для угловых скоростей вращения молекулы.

Решение. По тем же причинам, что и для поступательного движения, можно писать (в классической статистике) распределение вероятностей для вращения каждой молекулы в отдельности. Кинетическая энергия вращения молекулы, рассматриваемой как твёрдое тело (что возможно в силу малости внутримолекулярных колебаний атомов), равна

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{1}{2} (I_1 \Omega_1^2 + I_2 \Omega_2^2 + I_3 \Omega_3^2) = \frac{1}{2} \left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right),$$

где I_1, I_2, I_3 — главные моменты инерции, $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ — проекции угловой скорости на главные оси инерции, а

$$M_1 = I_1 \Omega_1, \quad M_2 = I_2 \Omega_2, \quad M_3 = I_3 \Omega_3$$

— компоненты момента вращения, играющие роль обобщённых импульсов для скоростей $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$. Нормированное распределение вероятностей для компонент момента есть

$$d\omega_M = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2kT} \left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right)} dM_1 dM_2 dM_3,$$

а для угловой скорости

$$d\omega_{\Omega} = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2kT} (I_1 \Omega_1^2 + I_2 \Omega_2^2 + I_3 \Omega_3^2)} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3.$$

6. Найти средние квадраты абсолютной величины угловой скорости и момента вращения молекулы.

Решение. С помощью найденных распределений получим:

$$\overline{\Omega^2} = \frac{kT}{2} \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3} \right), \quad \overline{M^2} = \frac{kT}{2} (I_1 + I_2 + I_3).$$

§ 30. Распределение вероятностей для осциллятора

Рассмотрим тело, атомы которого совершают малые колебания относительно некоторых положений равновесия. Речь может идти о колебаниях атомов кристалла или о колебаниях атомов в молекулах газа (в последнем случае движение молекулы как целого не влияет на колебания атомов в ней и не сказывается на нижеследующих результатах).

Как известно из механики, функция Гамильтона (энергия) системы, состоящей из произвольного числа частиц, совершающих малые колебания, может быть представлена в виде суммы

$$E(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2),$$

где q_{α} — так называемые нормальные координаты колебаний (в точках равновесия $q_{\alpha} = 0$), $p_{\alpha} = \dot{q}_{\alpha}$ — соответствующие им обобщённые импульсы, а ω_{α} — частоты колебаний. Другими словами, $E(p, q)$ рас-

падает на сумму независимых членов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию (или, как говорят, «осциллятору»). В квантовой механике то же самое имеет место для оператора Гамильтона системы, так что каждый осциллятор квантуется независимо, и уровни энергии системы представляются суммами

$$\sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \left(n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right)$$

(n_{α} — целые числа).

В силу этих обстоятельств распределение Гиббса для системы в целом распадается на произведение независимых множителей, каждый из которых определяет статистическое распределение для отдельного осциллятора. На этом основании мы рассматриваем ниже отдельный осциллятор.

Определим распределение вероятностей для координаты q осциллятора¹⁾ (индекс α , указывающий номер осциллятора, в дальнейшем везде опускаем). В классической статистике этот вопрос решался бы совсем просто: поскольку потенциальная энергия осциллятора есть $\frac{1}{2} \omega^2 q^2$, то распределение вероятностей даётся формулой

$$d\omega_q = A e^{-\frac{\omega^2 q^2}{2kT}} dq,$$

или, определяя A из условия нормировки:

$$d\omega_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi kT}} e^{-\frac{\omega^2 q^2}{2kT}} dq \quad (30,1)$$

(интегрирование по dq можно производить ввиду быстрой сходимости интеграла в пределах от $-\infty$ до $+\infty$).

Обратимся к решению поставленной задачи в квантовом случае. Пусть $\psi_n(q)$ — волновые функции стационарных состояний осциллятора, соответствующие уровням энергии

$$\epsilon_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Если осциллятор находится в n -м состоянии, то квантовомеханическое распределение вероятностей для его координаты определяется квадратом ψ_n^2 (в данном случае функции ψ_n вещественны, и поэтому мы пишем просто ψ_n^2 вместо квадрата модуля $|\psi_n|^2$). Искомое статистическое распределение вероятностей получится, если умножить ψ_n^2 на вероятность ω_n найти осциллятор в n -м состоянии, а затем суммировать по всем возможным состояниям.

¹⁾ Нормальная координата q имеет размерность $см \cdot z^{1/2}$.

Согласно распределению Гиббса w_n имеет вид

$$w_n = a e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}},$$

где a — постоянная. Таким образом, получаем формулу:

$$dw_q = a dq \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \psi_n^2, \quad (30,2)$$

которая находится, разумеется, в полном соответствии с общей формулой (5,8).

Для вычисления стоящей здесь суммы можно применить следующий приём. Вводим обозначение $dw_q = \rho_q dq$ и составляем производную

$$\frac{d\rho_q}{dq} = 2a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \psi_n \frac{d\psi_n}{dq}.$$

Вводя оператор импульса $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dq}$ и помня, что импульс осциллятора имеет отличные от нуля матричные элементы лишь для переходов с $n \rightarrow n \pm 1$), пишем:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_n}{dq} &= \frac{i}{\hbar} \hat{p} \psi_n = \frac{i}{\hbar} (p_{n-1, n} \psi_{n-1} + p_{n+1, n} \psi_{n+1}) = \\ &= \frac{\omega}{\hbar} (q_{n-1, n} \psi_{n-1} - q_{n+1, n} \psi_{n+1}). \end{aligned}$$

Мы воспользовались соотношениями

$$p_{n-1, n} = -i\omega q_{n-1, n}, \quad p_{n+1, n} = i\omega q_{n+1, n}$$

между матричными элементами импульса и координаты. Таким образом, имеем:

$$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1, n} \psi_n \psi_{n-1} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1, n} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} \right\}.$$

В первой сумме меняем обозначение индекса суммирования ($n \rightarrow n+1$) и, принимая во внимание соотношения

$$\epsilon_{n+1} = \epsilon_n + \hbar\omega, \quad q_{n+1, n} = q_{n, n+1}, \quad q_{-1, 0} = 0,$$

находим:

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar} (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n, n+1} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}.$$

1) См., например, «Квантовая механика», § 21.

Совершенно аналогичным образом найдём равенство

$$q\rho_q = a \left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} q_n,_{n+1} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}.$$

Сравнивая оба равенства, получим уравнение

$$\frac{d\rho_q}{dq} = - \left(\frac{2\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right) q\rho_q,$$

откуда

$$\rho_q = \text{const} \exp \left\{ -q^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\}.$$

Определяя постоянную из условия нормировки, получим окончательно следующую формулу (Ф. Блох, 1932):

$$d\omega_q = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{1/2} \exp \left\{ -q^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\} dq. \quad (30,3)$$

Таким образом, и в квантовом случае вероятности различных значений координаты осциллятора распределены по закону вида $e^{-\alpha q^2}$, но с другим по сравнению с классической статистикой значением коэффициента α . В предельном случае $\hbar\omega \ll kT$, когда квантование уже не играет роли, формула (30,3), как и следовало ожидать, переходит в формулу (30,1).

В обратном предельном случае $\hbar\omega \gg kT$ формула (30,3) переходит в

$$d\omega_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{q^2\omega}{\hbar}} dq,$$

т. е. в чисто квантовое распределение вероятностей координаты в нормальном состоянии осциллятора¹⁾. Это соответствует тому, что при $kT \ll \hbar\omega$ колебания осциллятора практически не возбуждены.

Распределение вероятностей для импульса осциллятора может быть написано по аналогии с (30,3), не проводя вычислений заново. Дело в том, что задача о квантовании осциллятора полностью симметрична в отношении координаты и импульса и волновые функции осциллятора в p -представлении совпадают с его обычными координатными волновыми функциями (с заменой q на p/ω)²⁾. Поэтому искомое распределение есть

$$d\omega_p = \left(\frac{1}{\pi\hbar\omega} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{p^2}{\hbar\omega} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\} dp. \quad (30,4)$$

В классическом предельном случае ($\hbar\omega \ll kT$) оно переходит в обычное распределение Максвелла

$$d\omega_p = (2\pi kT)^{-1/2} e^{-\frac{p^2}{2kT}} dp. \quad (30,5)$$

¹⁾ Это есть квадрат модуля волновой функции нормального состояния осциллятора.

²⁾ См. «Квантовая механика», § 21, задача 1.

§ 31. Свободная энергия в распределении Гиббса

Согласно формуле (7,9) энтропия тела может быть вычислена как среднее значение логарифма его функции распределения:

$$S = -k \overline{\ln \omega_n}.$$

Подставив сюда распределение Гиббса (28,3), получим:

$$S = -k \ln A + \frac{\bar{E}}{T},$$

откуда $k \ln A = (\bar{E} - TS)/T$. Но средняя энергия \bar{E} есть как раз то, что понимается под энергией в термодинамике, поэтому $\bar{E} - TS = F$ и $k \ln A = F/T$, т. е. нормировочная постоянная распределения непосредственно связана со свободной энергией тела.

Таким образом, распределение Гиббса можно написать в виде

$$\omega_n = e^{\frac{F - E_n}{kT}}, \quad (31,1)$$

в котором оно наиболее часто и применяется. Тем же способом получим в классическом случае с помощью (7,12) выражение

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{\frac{F - E(p, q)}{kT}}. \quad (31,2)$$

Условие нормировки для распределения (31,1) гласит:

$$\sum_n \omega_n = e^{\frac{F}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = 1,$$

откуда

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

или, логарифмируя:

$$F = -kT \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (31,3)$$

Эта формула является основой для термодинамических применений распределения Гиббса. Она даёт принципиально возможность вычислить термодинамические функции любого тела, если известен его энергетический спектр.

Стоящую в (31,3) под знаком логарифма сумму обычно называют *статистической суммой*. Она представляет собой не что иное,

как след оператора $e^{-\hat{H}/kT}$, где \hat{H} — гамильтониан данного тела¹⁾:

$$Z \equiv \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \text{Sp} \left(e^{-\frac{\hat{H}}{kT}} \right). \quad (31,4)$$

Такая форма записи обладает тем преимуществом, что для вычисления следа можно пользоваться любой полной системой волновых функций.

Аналогичная формула в классической статистике получается из условия нормировки для распределения (31,2). Предварительно, однако, необходимо учесть следующее обстоятельство, которое было несущественно до тех пор, пока мы интересовались функцией распределения как таковой и не связывали нормировочный коэффициент с определённой количественной характеристикой тела — его свободной энергией. Если, например, переменить местами два одинаковых атома, то после такой перестановки микросостояние тела будет изображаться другой фазовой точкой, получающейся из первоначальной заменой координат и импульсов одного атома координатами и импульсами другого. С другой стороны, ввиду одинаковости переставляемых атомов оба состояния тела физически тождественны. Таким образом, одному и тому же физическому микросостоянию тела в фазовом пространстве соответствует целый ряд точек. Между тем при интегрировании распределения (31,2) каждое состояние должно, разумеется, учитываться лишь однократно²⁾. Другими словами, мы должны интегрировать лишь по тем областям фазового пространства, которые соответствуют физически различным состояниям тела; мы будем отмечать это обстоятельство штрихом у знака интеграла.

Таким образом, мы получим формулу

$$F = -kT \ln \int' e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} d\Gamma; \quad (31,5)$$

здесь и везде в аналогичных случаях ниже мы обозначаем посредством $d\Gamma$ элемент объёма фазового пространства, делённый на $(2\pi\hbar)^s$:

$$d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (31,6)$$

1) В соответствии с общими правилами под $e^{-\hat{H}/kT}$ понимается оператор, собственные функции которого совпадают с собственными функциями, оператора \hat{H} , а собственные значения равны $e^{-E_n/kT}$.

2) Это обстоятельство становится в особенности очевидным, если рассматривать классический статистический интеграл как предел квантовой статистической суммы. В последней суммирование производится по всем различным квантовым состояниям, и никакого вопроса вообще не возникает (напомним, что в силу квантовомеханического принципа симметрии волновых функций квантовое состояние вообще не меняется от перестановок одинаковых частиц).

С чисто классической точки зрения необходимость такого понимания статистического интегрирования связана с тем, что в противном случае нарушилась бы мультипликативность статистического веса, а с ним и аддитивность энтропии и других термодинамических величин.

Таким образом, статистическая сумма квантовой формулы (31,3) заменяется *статистическим интегралом*. Как уже указывалось в § 29, классическая энергия $E(p, q)$ всегда может быть представлена в виде суммы кинетической $K(p)$ и потенциальной $U(q)$ энергий. Кинетическая энергия есть квадратичная функция импульсов, и интегрирование по ним может быть произведено в общем виде. Поэтому задача о вычислении статистического интеграла в действительности сводится к задаче об интегрировании функции $e^{-U(q)/kT}$ по координатам.

При фактическом вычислении статистического интеграла обычно бывает удобным расширить область интегрирования, вводя при этом соответствующий поправочный множитель. Пусть, например, речь идёт о газе, состоящем из N одинаковых атомов. Тогда можно производить интегрирование по координатам каждого атома независимо, распространив интегрирование по всему занимаемому газом объёму; результат, однако, надо будет разделить на число возможных перестановок N атомов, т. е. на $N!$ Другими словами, интеграл \int' можно заменить делённым на $N!$ интегралом по всему фазовому пространству:

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma. \quad (31,7)$$

Аналогичным образом удобно расширить область интегрирования для газа, состоящего из N одинаковых молекул: по координатам молекул как целых (по координатам их центров инерции) интегрируем независимо по всему объёму, а по внутримолекулярным координатам атомов — в каждой молекуле по её собственному «объёму» (т. е. по небольшой области, в которой могут ещё с заметной вероятностью находиться составляющие молекулу атомы); после этого интеграл снова должен быть поделён на $N!$

Задачи

1. Потенциальная энергия взаимодействия частиц тела есть однородная функция n -го порядка от их координат. Воспользовавшись соображениями подобия, определить, какой вид должна иметь свободная энергия такого тела в классической статистике.

Решение. В статистическом интеграле

$$Z = \int' e^{-\frac{K(p)+U(q)}{kT}} d\Gamma$$

заменяем все q на λq и все p на $\lambda^{n/2} p$ (где λ — произвольная постоянная). Если одновременно заменить T на $\lambda^n T$, то подинтегральное выражение останется неизменным. Изменяется, однако, пределы интегрирования по координатам — линейные размеры области интегрирования изменятся в $1/\lambda$ раз, что сводится к подобному изменению объёма в λ^{-3} раз; для того чтобы оставить пределы интегрирования неизменными, надо, следовательно, одновременно

заменить V на $\lambda^3 V$. После всех этих замен интеграл умножится ещё на $\lambda^{3N} \left(1 + \frac{n}{2}\right)$ от преобразования переменных в $d\Gamma$ ($s = 3N$ координат и столько же импульсов; N — число частиц в теле). Таким образом, мы приходим к выводу, что при замене

$$V \rightarrow \lambda^3 V, \quad T \rightarrow \lambda^n T$$

статистический интеграл

$$Z \rightarrow \lambda^{3N} \left(1 + \frac{n}{2}\right) Z.$$

Наиболее общий вид функции $Z(V, T)$, обладающей этим свойством, есть

$$Z = T^{3N} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right) f(V T^{-3/n}),$$

где f — произвольная функция одной переменной.

Отсюда находим для свободной энергии выражение вида

$$F = -3 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right) N k T \ln T + N T \varphi \left(\frac{V T^{-3/n}}{N}\right), \quad (1)$$

в которое входит всего одна неизвестная функция от одной переменной (число N введено во второй член в (1) таким образом, чтобы F обладало должным свойством аддитивности).

2. Вывести теорему вириала для макроскопического тела, у которого потенциальная энергия взаимодействия частиц есть однородная функция l -го порядка от их координат.

Решение. Следуя методу вывода теоремы вириала в механике¹⁾, вычисляем производную по времени от суммы $\sum \mathbf{r} \mathbf{p}$, где \mathbf{r} и \mathbf{p} — радиус-векторы и импульсы частиц тела. Имея в виду, что $\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial K(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}$ и что $K(\mathbf{p})$ есть однородная функция второго порядка от импульсов, находим:

$$\frac{d}{dt} \sum \mathbf{r} \mathbf{p} = \sum \mathbf{p} \frac{\partial K(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} + \sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}} = 2K(\mathbf{p}) + \sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}}.$$

Частицы тела совершают движение в конечной области пространства со скоростями, не обращающимися в бесконечность. Поэтому величина $\sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}}$ ограничена и среднее значение её производной по времени обращается в нуль, так что

$$2K + \overline{\sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}}} = 0$$

(где $K = \overline{K(\mathbf{p})}$). Производные $\dot{\mathbf{p}}$ определяются силами, действующими на частицы тела. При суммировании по всем частицам надо учесть наряду с силами взаимодействия этих частиц друг с другом также и силы, действующие на тело (по его поверхности) со стороны окружающих тел:

$$\overline{\sum \mathbf{r} \dot{\mathbf{p}}} = - \overline{\sum \mathbf{r} \frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{x}}} - P \oint \mathbf{r} \, d\mathbf{f} = -nU - 3PV$$

(интеграл по поверхности преобразуем в интеграл по объёму и замечаем, что $\text{div } \mathbf{r} = 3$). Таким образом, получим $2K - nU - 3PV = 0$ или, вводя полную энергию $E = U + K$:

$$(n+2)K = nE + 3PV. \quad (2)$$

¹⁾ См., например, «Механика», § 14.

Это и есть искомая теорема. Она справедлива не только в классической, но и в квантовой теории. В классическом случае средняя кинетическая энергия $K = \frac{3}{2}NkT$ и соотношение (2) даёт:

$$E + \frac{3}{n}PV = 3\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)NkT. \quad (3)$$

Эту формулу можно было бы вывести и из выражения (1) для свободной энергии, полученного в задаче 1.

В случае взаимодействия частиц по закону Кулона ($n = -1$) имеем из (2):

$$K = -E + 3PV.$$

Это соотношение является предельным случаем релятивистского соотношения¹⁾

$$E - 3PV = \sum mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

в котором энергия E включает в себя также и энергию покоя частиц тела

§ 32. Термодинамическая теория возмущений

При конкретном вычислении термодинамических величин бывают случаи, когда в энергии $E(p, q)$ тела можно выделить относительно малые члены, которыми можно в исходном приближении пренебречь. Роль таких малых членов может играть, например, потенциальная энергия частиц тела во внешнем поле (об условиях, позволяющих считать какие-либо члены малыми, см. ниже).

В этих случаях можно развить своего рода «теорию возмущений» для вычисления термодинамических величин. Покажем сначала, как это должно быть сделано в случае применимости классического распределения Гиббса.

Напишем энергию $E(p, q)$ в виде

$$E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q), \quad (32,1)$$

где V изображает собой малые члены. Для вычисления свободной энергии тела пишем:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{F}{kT}} &= \int' e^{-\frac{E_0(p, q) + V(p, q)}{kT}} d\Gamma \cong \\ &\cong \int' e^{-\frac{E_0}{kT}} \left(1 - \frac{V}{kT} + \frac{V^2}{2(kT)^2}\right) d\Gamma, \end{aligned} \quad (32,2)$$

причём в разложении по степеням V здесь и ниже мы ограничиваемся членами второго порядка, имея в виду вычислить поправки лишь первого и второго приближения. Логарифмируя и снова разлагая

¹⁾ См. «Теория поля», 2-е изд., § 34, формулу (34,6).

в ряд, с той же точностью имеем:

$$F = F_0 + \int' \left(V - \frac{V^2}{2kT} \right) e^{\frac{E_0 - E_0(p, q)}{kT}} d\Gamma + \\ + \frac{1}{2kT} \left[\int' V e^{\frac{E_0 - E_0(p, q)}{kT}} d\Gamma \right]^2,$$

где F_0 обозначает «невозмущённую» свободную энергию, вычисленную при $V = 0$.

Получившиеся интегралы представляют собой средние значения соответствующих величин, вычисленные с помощью «невозмущённого» распределения Гиббса. Обозначая такое усреднение чертой над буквой и замечая, что $\overline{V^2} - \overline{V}^2 = \overline{(V - \overline{V})^2}$, пишем окончательно:

$$F = F_0 + \overline{V} - \frac{1}{2kT} \overline{(V - \overline{V})^2}. \quad (32,3)$$

Таким образом, поправка первого приближения к свободной энергии равна просто среднему значению возмущающей энергии V . Поправка же второго приближения всегда отрицательна и определяется средним квадратом отклонения V от своего среднего значения. В частности, если среднее значение \overline{V} обращается в нуль, то в результате возмущения свободная энергия уменьшается.

Сравнение члена второго порядка с членом первого порядка в (32,3) позволяет выяснить условие применимости изложенного метода возмущений. При этом надо иметь в виду, что как среднее значение \overline{V} , так и средний квадрат $\overline{(V - \overline{V})^2}$ — оба, грубо говоря, пропорциональны числу частиц (см. сказанное в § 2 о средних квадратичных флуктуациях термодинамических величин макроскопических тел). Поэтому мы можем сформулировать искомое условие как требование малости отнесённой к одной частице энергии возмущения по сравнению с kT ¹⁾.

Произведём теперь аналогичные вычисления для квантового случая. Вместо (32,1) здесь надо писать аналогичное выражение для оператора Гамильтона: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$. Согласно квантовой теории возмущений уровни энергии возмущённой системы, с точностью до поправок второго приближения, определяются выражением²⁾

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum'_m \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (32,4)$$

1) При разложении подинтегрального выражения в (32,2) мы, строго говоря, разлагали по величине V/kT , пропорциональной числу частиц и потому отнюдь не малой. Однако логарифмирование и повторное разложение приводят ко взаимному сокращению больших членов, в результате чего получается ряд по степеням малой величины.

2) См. «Квантовая механика», часть 1, § 38.

где $E_n^{(0)}$ — невозмущённые уровни энергии (по предположению — невырожденные); штрих у знака суммы означает, что должен быть опущен член с $m = n$.

Это выражение надо подставить в формулу

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

и произвести такое же разложение, какое было произведено выше. Простое вычисление приводит к следующему результату:

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{kT}} + \sum_n \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{kT}} - \\ - \frac{1}{2kT} \sum_n V_{nn}^2 e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{kT}} + \frac{1}{2kT} \left(\sum_n V_{nn} e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{kT}} \right)^2. \quad (32,5)$$

Диагональный матричный элемент V_{nn} есть не что иное, как среднее значение возмущающей энергии V в данном (n -м) квантовом состоянии. Поэтому сумма

$$\sum_n V_{nn} e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{kT}}$$

есть полностью усреднённое значение V — усреднённое как по квантовому состоянию тела, так и по («невозмущённому») статистическому распределению по различным квантовым состояниям. Обозначая такое усреднение чертой над буквой, находим, что поправка первого приближения к свободной энергии равна \bar{V} — результат, формально совпадающий с полученным выше классическим.

Формулу (32,5) можно переписать в виде

$$F = F_0 + \bar{V} + \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left[e^{\frac{F_0 - E_n^{(0)}}{kT}} - e^{\frac{F_0 - E_m^{(0)}}{kT}} \right] + \frac{\bar{V}^2}{2kT}. \quad (32,6)$$

Действительно, члены суммы с $m \neq n$ совпадают с суммой в третьем члене в (32,5); члены же с $n = m$ содержат неопределённость, после раскрытия которой получим сумму в четвертом члене в (32,5) ¹⁾.

¹⁾ Поскольку в сумме (32,6) члены с $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ не представляют никакой особенности и суммирование производится по всем без исключения состояниям, то в таком виде эта формула применима и при наличии вырожденных уровней.

Таким образом, формула (32,6) определяет поправки первого и второго порядков к свободной энергии в общем квантовом случае. Как и в классическом случае, условие применимости этого метода заключается в малости энергии возмущения (отнесённой к одной частице) по сравнению с kT . Между тем условие применимости обычной квантовомеханической теории возмущений (дающей выражение (32,4) для E_n) заключается, как известно, в малости матричных элементов возмущения по сравнению с разностями соответствующих уровней энергии; грубо говоря, энергия возмущения должна быть мала по сравнению с разностями тех уровней энергии, между которыми в основном возможны переходы ¹⁾.

Эти два условия отнюдь не совпадают друг с другом — температура не имеет никакого отношения к уровням энергии тела. Может оказаться, что энергия возмущения мала по сравнению с kT , но в то же время не мала или даже велика по сравнению с существенными разностями уровней энергии. В таких случаях «теория возмущений» для термодинамических величин (т. е. формула (32,6)) будет применима, между тем как теория возмущений для самих уровней энергии (т. е. формула (32,4)) оказывается неприменимой; другими словами, пределы сходимости разложения, представляемого формулой (32,6), могут оказаться шире, чем пределы сходимости разложения (32,4), из которого оно было выведено. Возможны, конечно, и обратные случаи (при достаточно низких температурах).

Формула (32,6) значительно упрощается, если не только энергия возмущения, но и разности уровней энергии малы по сравнению с kT . Разлагая выражение в квадратных скобках в (32,6) по степеням $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/kT$, найдём в этом случае:

$$F = F_0 + \bar{V} - \frac{1}{2kT} \sum_n \sum_m |V_{nm}|^2 e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}} + \frac{\bar{V}^2}{2kT}.$$

Но по правилу умножения матриц имеем:

$$\sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm} V_{mn} = (V^2)_{nn},$$

и мы получаем выражение, формально совпадающее с формулой (32,3). Таким образом, в этом случае квантовомеханическая формула формально переходит в классическую.

§ 33. Разложение по степеням \hbar

Формула (31,5) представляет собой по существу первый, основной член разложения квантовомеханического выражения (31,3) для

¹⁾ Это, вообще говоря, — переходы, при которых меняются состояния лишь небольшого числа частиц тела.

свободной энергии по степеням \hbar в квазиклассическом случае. Представляет существенный интерес вычисление также и следующего неисчезающего члена этого разложения (Вигнер, Юленбек и Гроппер, 1932).

Задача о вычислении свободной энергии сводится к вычислению статистической суммы. Для этой цели воспользуемся тем, что последняя представляет собой след оператора $e^{-\lambda \hat{H}}$ (см. (31,4)); мы вводим обозначение $\lambda = 1/kT$ для упрощения записи нижеследующих громоздких выражений. Вычисление же следа оператора может производиться с помощью любой полной системы ортогональных и нормированных волновых функций. В качестве таковых удобно выбрать волновые функции свободного движения системы из N невзаимодействующих частиц, находящихся в некотором большом (но конечном) объеме V . Эти функции имеют вид

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V^N}} e^{\frac{i}{\hbar} \sum_i p_i q_i}, \quad (33,1)$$

где q_i — декартовы координаты частиц, а p_i — соответствующие им импульсы; мы нумеруем их индексом, пробегающим значения $i = 1, 2, \dots, s$, где $s = 3N$ — число степеней свободы системы N частиц.

Дальнейшие вычисления относятся в равной степени к системам, содержащим как одинаковые, так и различные частицы (атомы). Для того чтобы учесть в общем виде возможное различие частиц, припишем массе частицы индекс, указывающий номер степени свободы: m_i (разумеется, значения трёх m_i , соответствующих одной и той же частице, во всяком случае одинаковы).

Наличие одинаковых частиц в теле приводит в квантовой теории к необходимости учесть так называемые обменные эффекты. Это значит, прежде всего, что волновые функции (33,1) должны были бы быть симметризованы или антисимметризованы по координатам частиц — смотря по тому, какой статистике подчиняются частицы. Оказывается, однако, что этот эффект приводит к появлению в свободной энергии лишь экспоненциально малых членов и потому не представляет никакого интереса. Кроме того, квантовомеханическая тождественность частиц сказывается на способе, которым должно производиться суммирование по различным значениям импульсов частиц — с этим нам придётся столкнуться в дальнейшем, например при вычислении статистических сумм для квантового идеального газа. Этот эффект приводит к появлению в свободной энергии члена третьего порядка по \hbar (см. ниже) и потому тоже не сказывается на членах порядка \hbar^2 , которые будут нами здесь вычислены. Таким образом, при вычислениях мы можем вовсе не учитывать никаких обменных эффектов.

В каждой из волновых функций (33,1) импульсы p_i имеют определённые постоянные значения. Все возможные значения каждого из p_i образуют густой дискретный ряд (расстояния между соседними значениями обратно пропорциональны линейным размерам занимаемого системой объёма)¹⁾. Поэтому суммирование матричных элементов $(e^{-\lambda \hat{H}})_{pp}$ по всем возможным значениям импульсов можно заменить интегрированием по $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$, учтя при этом, что число квантовых состояний, «приходящихся» на объём $V^N dp$ фазового пространства (все значения координат каждой частицы в объёме V и значения импульсов в dp), равно

$$\frac{V^N dp}{(2\pi h)^s}.$$

Введём обозначение

$$I = e^{-\frac{i}{h} \sum_i p_i q_i} e^{-\lambda \hat{H}} e^{\frac{i}{h} \sum_i p_i q_i}. \quad (33,2)$$

Интересующие нас матричные элементы получаются интегрированием по всем координатам:

$$(e^{-\lambda \hat{H}})_{pp} = \frac{1}{V^N} \int I dq. \quad (33,3)$$

Искомая же статистическая сумма получится отсюда интегрированием ещё и по импульсам. Всего мы должны, следовательно, проинтегрировать I по фазовому пространству, точнее, по тем его областям, которые соответствуют физически различным состояниям тела, как это было объяснено в § 31; как и там, отмечаем это обстоятельство штрихом у знака интеграла:

$$Z \equiv \sum_n e^{-\lambda E_n} = \int' I d\Gamma. \quad (33,4)$$

Начнём с вычисления величины I , применив для этого следующий приём. Образует производную $\frac{\partial I}{\partial \lambda}$. Имея в виду, что

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} e^{-\lambda \hat{H}} = -\hat{H} e^{-\lambda \hat{H}},$$

находим:

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda} = -e^{-\frac{i}{h} \sum_i p_i q_i} \hat{H} (e^{\frac{i}{h} \sum_i p_i q_i} I).$$

Раскроем правую часть уравнения, воспользовавшись явным выражением для гамильтониана тела:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + U = -\frac{h^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U, \quad (33,5)$$

¹⁾ См. «Квантовая механика», § 20 (задача о движении в «потенциальном ящике»).

где $U = U(q_1, q_2, \dots, q_s)$ — потенциальная энергия взаимодействия всех частиц в теле. С помощью (33,5) получим после простого вычисления следующее уравнение для I :

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda} = -E(p, q)I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{2i}{\hbar} p_i \frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2} \right),$$

где

$$E(p, q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \quad (33,6)$$

— обычное классическое выражение для энергии тела.

Это уравнение должно быть решено при очевидном условии: $I = 1$ при $\lambda = 0$. Подстановкой

$$I = e^{-\lambda E(p, q)} \chi \quad (33,7)$$

оно приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \chi}{\partial \lambda} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left[-\frac{2i\lambda p_i}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi + \frac{2ip_i}{\hbar} \frac{\partial \chi}{\partial q_i} - \right. \\ \left. - \lambda \chi \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \lambda^2 \chi \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - 2\lambda \frac{\partial \chi}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_i^2} \right] \quad (33,8) \end{aligned}$$

с граничным условием $\chi = 1$ при $\lambda = 0$.

Имея в виду получить разложение по степеням \hbar , решаем уравнение (33,8) методом последовательных приближений:

$$\chi = 1 + \hbar \chi_1 + \hbar^2 \chi_2 + \dots, \quad (33,9)$$

где $\chi_1 = 0$, $\chi_2 = 0$, ... при $\lambda = 0$. Подставляя это разложение в уравнение (33,8) и отделяя члены с различными степенями \hbar , получим уравнения

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \lambda} = -i\lambda \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\frac{\partial \chi_2}{\partial \lambda} = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left[-2i\lambda p_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi_1 + 2ip_i \frac{\partial \chi_1}{\partial q_i} - \lambda \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \lambda^2 \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right].$$

Из первого уравнения определяется χ_1 , а затем из второго — χ_2 . В результате простого вычисления получаем:

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= -\frac{i\lambda^2}{2} \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i}, \\ \chi_2 &= -\frac{\lambda^4}{8} \left(\sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 + \frac{\lambda^3}{6} \sum_i \sum_k \frac{p_i}{m_i} \frac{p_k}{m_k} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} + \\ &\quad + \frac{\lambda^3}{6} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - \frac{\lambda^2}{4} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}. \end{aligned} \right\} \quad (33,10)$$

Искомая статистическая сумма (33,4) равна интегралу

$$Z = \int' (1 + h\chi_1 + h^2\chi_2) e^{-\lambda E(p, q)} d\Gamma. \quad (33,11)$$

Легко видеть, что член первого порядка по h в этом интеграле исчезает. Действительно, в этом члене подинтегральная функция $\chi_1 e^{-\lambda E(p, q)}$ есть нечётная функция импульсов ($E(p, q)$ — квадратична по импульсам, а χ_1 согласно (33,10) есть их линейная функция) и потому при интегрировании по импульсам обращается в нуль. Таким образом, переписываем (33,11) в виде

$$Z = (1 + h^2 \bar{\chi}_2) \int' e^{-\lambda E(p, q)} d\Gamma,$$

где мы ввели значение $\bar{\chi}_2$, усреднённое с помощью классического распределения Гиббса:

$$\bar{\chi}_2 = \frac{\int' \chi_2 e^{-\lambda E(p, q)} d\Gamma}{\int' e^{-\lambda E(p, q)} d\Gamma}.$$

Подставляя это выражение для статистической суммы в формулу (31,3), получаем для свободной энергии:

$$F = F_{\text{кл}} - \frac{1}{\lambda} \ln (1 + h^2 \bar{\chi}_2),$$

или с той же точностью:

$$F = F_{\text{кл}} - \frac{h^2}{\lambda} \bar{\chi}_2. \quad (33,12)$$

Мы обозначили здесь посредством $F_{\text{кл}}$ выражение для свободной энергии в классической статистике (формула (31,5)).

Таким образом, следующий после классического член в разложении свободной энергии оказывается второго порядка по h . Это обстоятельство не случайно. В уравнение (33,8), которое мы решаем методом последовательных приближений, квантовая постоянная входит только в виде ih ; поэтому и получающееся разложение есть разложение по степеням ih . В свободную же энергию, которая есть

величина вещественная, могут войти только вещественные степени $i\hbar$. Поэтому производимое здесь разложение свободной энергии (не учитывающее обменных эффектов) есть разложение по чётным степеням \hbar .

Нам остаётся вычислить среднее значение $\bar{\chi}_2$. Мы видели в § 29, что в классической статистике распределения вероятностей для координат и импульсов независимы. Поэтому усреднения по импульсам и по координатам можно производить отдельно.

Среднее значение произведения двух различных импульсов равно, очевидно, нулю: $\overline{p_i p_k} = \bar{p}_i \bar{p}_k = 0$. Среднее же значение квадрата p_i^2 равно m_i/λ . Поэтому можно написать:

$$\overline{p_i p_k} = \frac{m_i}{\lambda} \delta_{ik},$$

где $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и 0 при $i \neq k$. Осуществив с помощью этой формулы усреднение по импульсам, получим для $\bar{\chi}_2$ следующее выражение:

$$\bar{\chi}_2 = \frac{\lambda^3}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2} - \frac{\lambda^2}{12} \sum_i \frac{1}{m_i} \overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}}. \quad (33,13)$$

Оба члена здесь могут быть объединены в один, так как входящие сюда средние значения связаны соотношением

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}} = \lambda \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}. \quad (33,14)$$

В справедливости этого равенства легко убедиться, замечая, что

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\lambda U} dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} e^{-\lambda U} \Big| + \lambda \int \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 e^{-\lambda U} dq_i.$$

При вычислении $\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}}$ первый член в правой стороне даст выражение, представляющее собой поверхностный эффект; ввиду макроскопичности тела им можно полностью пренебречь по сравнению со вторым членом, дающим объёмный эффект.

Подставив полученное таким образом выражение для $\bar{\chi}_2$ в формулу (33,12) и заменив λ на $1/kT$, найдём следующее окончательное выражение для свободной энергии:

$$F = F_{\text{кл}} + \frac{\hbar^2}{24(kT)^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}. \quad (33,15)$$

Мы видим, что поправка к классическому значению оказывается величиной всегда положительной, определяющейся средними квад-

ратами действующих на частицы сил. Эта поправка убывает с увеличением массы частиц и с возрастанием температуры.

Согласно сказанному выше следующий член производимого здесь разложения был бы четвёртого порядка. Это обстоятельство даёт возможность совершенно независимым образом вычислить член порядка \hbar^3 , возникающий в свободной энергии благодаря особенностям суммирования по импульсам, связанным с квантовомеханической тождественностью частиц. Этот член формально совпадает с поправочным членом, возникающим при аналогичном вычислении для идеального газа, и определяется формулой (55,14)

$$F^{(3)} = \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{V (kT)^{1/2} m^{3/2}} \quad (33,16)$$

(для тела, состоящего из N одинаковых частиц). Верхний знак относится к статистике Ферми, а нижний — к статистике Бозе; g есть полная кратность вырождения по направлениям момента как электронного, так и ядерного.

Полученные формулы позволяют также получить поправочные члены в функциях распределения вероятностей координат и импульсов атомов тела. Согласно общим результатам, полученным в § 5, распределение вероятностей импульсов получается интегрированием I по dq (см. (5,10)):

$$d\omega_p = \text{const } dp \int I dq.$$

Член $\chi_1 e^{-\lambda E(p,q)}$ в I содержит полную производную по координатам и при интегрировании по ним даёт величину, которая представляет собой поверхностный эффект и может быть опущена. Таким образом, имеем:

$$d\omega_p = \text{const } e^{-\lambda \sum \frac{p_i^2}{2m_i}} dp \int (1 + \hbar^2 \chi_2) e^{-\lambda U} dq.$$

Третий и четвёртый члены в выражении (33,10) для χ_2 в результате интегрирования по координатам дадут малую постоянную (не содержащую импульсов) величину, которой в том же приближении можно пренебречь. Вынося также в постоянный коэффициент множитель $\int e^{-\lambda U} dq$, получим:

$$d\omega_p = \text{const } e^{-\lambda \sum \frac{p_i^2}{2m_i}} \left[1 - \hbar^2 \frac{\lambda^4}{8} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} + \right. \\ \left. + \hbar^2 \frac{\lambda^3}{6} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right] dp.$$

Входящие сюда средние значения связаны соотношениями

$$\frac{\overline{\partial^2 U}}{\partial q_i \partial q_k} = \lambda \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k}$$

(аналогичными (33,14)). Поэтому имеем:

$$d\omega_p = \text{const } e^{-\lambda \sum \frac{p_i^2}{2m_i}} \left[1 + \frac{\hbar^2 \lambda^4}{24} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k}} \right] dp. \quad (33,17)$$

Это выражение удобно переписать окончательно в следующем виде:

$$d\omega_p = \text{const exp} \left\{ -\frac{1}{kT} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24 (kT)^3} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k}} \right] \right\} dp, \quad (33,18)$$

заменяв с той же точностью квадратные скобки в (33,17) соответствующим экспоненциальным выражением.

Таким образом, мы видим, что поправка к классической функции распределения для импульсов сводится к тому, что в экспоненте к кинетической энергии прибавляется квадратичное по импульсам выражение с коэффициентами, зависящими от закона взаимодействия частиц в теле.

Если мы хотим найти распределение вероятностей для какого-либо одного из импульсов p_i , надо проинтегрировать (33,17) по всем остальным импульсам. При этом все члены с квадратами p_k^2 , $k \neq i$, дадут такие постоянные величины, которыми можно пренебречь по сравнению с 1, а члены с произведениями различных импульсов вообще обратятся в нуль. В результате найдём, снова переходя к экспоненциальному виду

$$d\omega_{p_i} = \text{const exp} \left\{ -\frac{p_i^2}{2m_i kT} \left[1 - \frac{\hbar^2}{12 (kT)^3 m_i} \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2} \right] \right\} dp_i. \quad (33,19)$$

Мы видим, что получается распределение, отличающееся от максвелловского лишь заменой истинной температуры T на некоторую более высокую «эффективную температуру»:

$$d\omega_{p_i} = \text{const exp} \left\{ -\frac{p_i^2}{2m_i kT_{\text{эфф}}} \right\} dp_i,$$

где

$$T_{\text{эфф}} = T + \frac{\hbar^2}{12m_i k^3 T^2} \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2}.$$

Аналогичным путём можно вычислить исправленную функцию распределения для координат. Она получается интегрированием I по импульсам:

$$dw_q = \text{const } dq \int I dp.$$

Те же вычисления, с помощью которых было получено выражение (33,13), приведут к следующему результату:

$$dw_q = \text{const } e^{-\lambda U} \left[1 + \frac{\hbar^2 \lambda^3}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{12} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right] dq,$$

или в экспоненциальном виде:

$$dw_q = \text{const exp} \left\{ -\frac{1}{kT} \left[U - \frac{\hbar^2}{24(kT)^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\hbar^2}{12kT} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right] \right\} dq. \quad (33,20)$$

§ 34. Распределение Гиббса для вращающихся тел

Вопрос о термодинамических соотношениях для вращающихся тел рассматривался уже в § 26. Выясним теперь, каким образом должно быть сформулировано для вращающихся тел распределение Гиббса; этим будет полностью исчерпан вопрос об их статистических свойствах. Что касается равномерного поступательного движения, то в силу принципа относительности Галилея оно, как уже указывалось в § 26, влияет на статистические свойства лишь тривиальным образом и потому не нуждается в особом рассмотрении.

В системе координат, вращающейся вместе с телом, справедливо обычное распределение Гиббса; в классической статистике

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{-\frac{F' - E'(p, q)}{kT}}, \quad (34,1)$$

где $E'(p, q)$ — энергия тела в этой системе как функция координат и импульсов его частиц, а F' — свободная энергия в этой же системе (отнюдь не совпадающая, однако, со свободной энергией покоящегося тела!). Энергия $E'(p, q)$ связана с энергией $E(p, q)$ в неподвижной системе соотношением

$$E'(p, q) = E(p, q) - \Omega M(p, q), \quad (34,2)$$

где Ω — угловая скорость вращения, а $M(p, q)$ — момент импульса тела (см. § 26). Подставляя (34,2) в (34,1), найдём распределение

Гиббса для вращающегося тела в виде ¹⁾

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{\frac{F' - E(p, q) + \Omega M(p, q)}{kT}}. \quad (34,3)$$

В классической статистике распределение Гиббса для вращающегося тела можно представить и в другом виде. Для этого воспользуемся следующим выражением для энергии тела во вращающейся системе координат:

$$E' = \sum \frac{mv'^2}{2} - \frac{1}{2} \sum m [\Omega \mathbf{r}]^2 + U, \quad (34,4)$$

где \mathbf{v}' — скорости частиц относительно вращающейся системы, а \mathbf{r} — их радиус-векторы (см. сноску на стр. 90, формула (2)). Обозначив посредством

$$E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) = \sum \frac{mv'^2}{2} + U \quad (34,5)$$

не зависящую от Ω часть энергии, получим распределение Гиббса в виде

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \left\{ \frac{F' - E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum m [\Omega \mathbf{r}]^2}{kT} \right\}.$$

Функция ρ определяет вероятность, отнесённую к элементу фазового пространства

$$dx_1 dy_1 dz_1 \dots dp'_{1x} dp'_{1y} dp'_{1z} \dots,$$

где $\mathbf{p}' = m\mathbf{v}' + m[\Omega \mathbf{r}]$ — импульсы частиц тела (см. сноску на стр. 90, формула (1)). Поскольку при нахождении дифференциалов импульсов координаты должны считаться постоянными, то $d\mathbf{p}' = m d\mathbf{v}'$, и мы можем написать распределение вероятностей, выраженное через координаты и скорости частиц:

$$d\omega = C \exp \left\{ \frac{F'}{kT} - \frac{1}{kT} \left[E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) - \sum \frac{m}{2} [\Omega \mathbf{r}]^2 \right] \right\} \times \\ \times dx_1 dy_1 dz_1 \dots d\mathbf{v}'_{1x} d\mathbf{v}'_{1y} d\mathbf{v}'_{1z} \dots, \quad (34,6)$$

где посредством C мы обозначили для краткости множитель $(2\pi\hbar)^{-s}$ вместе с произведением масс частиц, возникающим при переходе от дифференциалов импульсов к дифференциалам скоростей.

Для неподвижного тела мы имели бы

$$d\omega = Ce^{\frac{F - E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots d\mathbf{v}_{1x} d\mathbf{v}_{1y} d\mathbf{v}_{1z} \dots \quad (34,7)$$

¹⁾ Распределение (34,3), как и обычное распределение Гиббса, находится в полном соответствии с результатом, полученным ещё в § 4, исходя из теоремы Лиувилля (формула (4,2)): логарифм функции распределения является линейной функцией энергии и момента тела.

с тем же самым выражением (34,5) для $E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ — теперь как функции от скоростей в неподвижной системе координат. Таким образом, мы видим, что распределение Гиббса по координатам и скоростям для вращающегося тела отличается от распределения для неподвижного тела только дополнительной потенциальной энергией, равной

$$-\frac{1}{2} \sum m [\Omega \mathbf{r}]^2.$$

Другими словами, для статистических свойств тела вращение оказывается эквивалентным появлению некоторого внешнего поля, соответствующего центробежным силам. Кориолисовы же силы не влияют на эти свойства.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что последний результат относится только к классической статистике. В квантовом случае для вращающегося тела справедливо выражение

$$\hat{w} = e^{\frac{F' - \hat{H} + \Omega \hat{M}}{kT}} \quad (34,8)$$

для статистического оператора, аналогичное выражению (34,3). Формально можно привести этот оператор к виду, соответствующему

(34,6), причём скорости \mathbf{v}' заменятся операторами $\hat{\mathbf{v}}' = \frac{\hat{\mathbf{p}}'}{m} - [\Omega \mathbf{r}]$.

Однако компоненты этого векторного оператора уже не будут коммутировать друг с другом, как это имеет место для оператора $\hat{\mathbf{v}}$ скорости в неподвижной системе; поэтому статистические операторы, соответствующие выражениям (34,6) и (34,7), будут, вообще говоря, существенно отличаться друг от друга, даже помимо присутствия в одном из них центробежной энергии.

§ 35. Распределение Гиббса с переменным числом частиц

До сих пор мы всегда молчаливо подразумевали, что число частиц в теле есть некоторая заданная постоянная величина. При этом мы сознательно оставляли в стороне тот факт, что в действительности между различными подсистемами может происходить обмен частицами. Другими словами, число частиц N в подсистеме неизбежно будет флуктуировать, колеблясь вокруг своего среднего значения. Чтобы точно сформулировать, что мы подразумеваем здесь под числом частиц, назовём подсистемой заключённую в определённом объёме часть системы; тогда под N мы будем понимать число частиц, находящихся в этом объёме ¹⁾.

¹⁾ Уже при выводе распределения Гиббса в § 28 мы по существу рассматривали подсистемы именно в этом смысле; при переходе от формулы (28,2) и (28,3) мы дифференцировали энтропию, подразумевая объём тела (а потому и среды) постоянным.

Таким образом, возникает вопрос об обобщении распределения Гиббса на тела с переменным числом частиц. Мы будем писать здесь формулы для тел, состоящих из одинаковых частиц; дальнейшее обобщение на системы, содержащие различные частицы, очевидно (§ 83).

Функция распределения зависит теперь не только от энергии квантового состояния, но и от числа частиц N в теле, причём, конечно, самые уровни энергии E_{nN} тоже различны при разных N (это обстоятельство отмечено индексом N). Вероятность телу содержать N частиц и находиться при этом в n -м состоянии обозначим посредством w_{nN} .

Вид этой функции можно определить в точности тем же способом, каким была получена в § 28 функция w_n . Разница заключается лишь в том, что энтропия среды будет теперь функцией не только от её энергии E' , но и от числа частиц N' в ней: $S' = S'(E', N')$. Написав $E' = E^{(0)} - E_{nN}$ и $N' = N^{(0)} - N$ (N —число частиц в теле, $N^{(0)}$ —заданное полное число частиц во всей замкнутой системе, большее по сравнению с N), будем иметь согласно (28,2):

$$w_{nN} = \text{const} \exp \left\{ \frac{1}{k} S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \right\}$$

величину $\Delta E'$, как и в § 28, рассматриваем как постоянную).

Далее, разлагаем S' по степеням E_{nN} и N , снова ограничиваясь линейными членами. Из термодинамического тождества (24,5), написанного в виде

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN,$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Поэтому

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \cong S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \frac{E_{nN}}{T} + \frac{\mu N}{T},$$

причём химический потенциал μ (как и температура) для тела и среды совпадают в силу условий равновесия.

Таким образом, мы получаем для функции распределения следующее выражение:

$$w_{nN} = A e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{kT}}. \quad (35,1)$$

Нормировочная постоянная A может быть выражена через термодинамические величины подобно тому, как это было сделано в § 31. Вычисляем энтропию тела:

$$S = -\overline{k \ln w_{nN}} = -k \ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}}{T},$$

откуда

$$kT \ln A = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}.$$

Но $\bar{E} - TS = F$, а разность $F - \mu\bar{N}$ есть термодинамический потенциал Ω . Таким образом, $kT \ln A = \Omega$, и мы можем переписать (35,1) в виде

$$\omega_{nN} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{kT}}. \quad (35,2)$$

Это и есть окончательная формула распределения Гиббса с переменным числом частиц.

Условие нормировки для распределения (35,2) требует равенства единице результата суммирования ω_{nN} сначала по всем квантовым состояниям (при данном N) и затем по всем значениям N :

$$\sum_N \sum_n \omega_{nN} = e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_N \left(e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{kT}} \right) = 1.$$

Отсюда получаем для термодинамического потенциала Ω следующее выражение:

$$\Omega = -kT \ln \sum_N \left[e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{kT}} \right]. \quad (35,3)$$

Эта формула наряду с формулой (31,3) может служить для вычисления термодинамических величин конкретных тел. Формула (31,3) даёт свободную энергию тела в функции от T , N и V , а (35,3) — потенциал Ω как функцию от T , μ и V .

В классической статистике пишем распределение вероятностей в виде

$$d\omega_N = \rho_N dp^{(N)} dq^{(N)},$$

где

$$\rho_N = (2\pi h)^{-s} e^{\frac{\Omega + \mu N - E_N(p, q)}{kT}}. \quad (35,4)$$

Переменную N мы пишем в виде индекса у функции распределения; такой же индекс мы приписываем элементу фазового объёма, подчёркивая этим, что каждому значению N соответствует своё фазовое пространство (со своим числом измерений $2s$). Формула для Ω напишется соответственно в виде

$$\Omega = -kT \ln \left\{ \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} \int e^{-\frac{E_N(p, q)}{kT}} d\Gamma_N \right\}. \quad (35,5)$$

Наконец, скажем несколько слов о связи между выведенным здесь распределением Гиббса с переменным числом частиц (35,2) и прежним распределением (31,1). Прежде всего ясно, что при определении всех статистических свойств тела, кроме только флуктуаций полного числа частиц в нём, оба эти распределения полностью эквивалентны. При пренебрежении флуктуациями числа N мы получаем $\Omega + \mu N = F$, и распределение (35,2) вообще совпадает с (31,1).

Связь между распределениями (31,1) и (35,2) в известном смысле аналогична связи между микроканоническим и каноническим распределениями. Описание подсистемы с помощью микроканонического распределения эквивалентно пренебрежению флуктуациями её полной энергии; каноническое же распределение в его обычной форме (31,1) учитывает эти флуктуации. В то же время последнее не учитывает флуктуаций числа частиц; можно сказать, что оно является «микроканоническим по числу частиц». Распределение же (35,2) является «каноническим» как по энергии, так и по числу частиц.

Таким образом, все три распределения — микроканоническое и обе формы распределения Гиббса — принципиально пригодны для определения термодинамических свойств тела. Разница, с этой точки зрения, заключается лишь в степени математического удобства. Фактически микроканоническое распределение является самым неудобным и никогда для указанной цели не применяется. Наиболее же удобным обычно оказывается распределение Гиббса с переменным числом частиц.

§ 36. Вывод термодинамического тождества из распределения Гиббса

Распределение Гиббса играет основную роль во всей статистике, поэтому изложим здесь ещё один способ его обоснования. Это распределение было по существу выведено нами ещё в § 4 и § 6 непосредственно из теоремы Лиувилля. Мы видели, что применение теоремы Лиувилля (вместе с соображениями о мультипликативности функций распределения подсистем) позволяет сделать заключение о том, что логарифм функции распределения подсистемы должен быть линейной функцией её энергии:

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n, \quad (36,1)$$

причём коэффициенты β одинаковы для всех подсистем данной замкнутой системы (см. (6,4)), а в классическом случае — аналогичное соотношение (4,5)). Отсюда

$$w_n = e^{\alpha + \beta E_n};$$

если ввести чисто формальным образом обозначения

$$\beta = -\frac{1}{kT}, \quad \alpha = \frac{F}{kT},$$

то это выражение совпадёт по форме с распределением Гиббса (31,1). Остаётся показать, что из самого распределения Гиббса, т. е. чисто статистическим образом, можно вывести основное термодинамическое соотношение — термодинамическое тождество.

Мы уже видели, что величина β , а потому и T , должна быть одинаковой для всех частей находящейся в равновесии системы. Далее, очевидно, что должно быть $\beta < 0$, т. е. $T > 0$; в противном

случае нормировочная сумма $\sum w_n$ неизбежно разойдётся (поскольку благодаря наличию кинетической энергии частиц энергия E_n может принимать сколь угодно большие значения). Все эти свойства совпадают с основными свойствами термодинамической температуры.

Для вывода же количественного соотношения исходим из условия нормировки

$$\sum_n e^{\frac{F-E_n}{kT}} = 1.$$

Продифференцируем это равенство, рассматривая его левую сторону как функцию T и некоторых величин $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, характеризующих внешние условия, в которых находится рассматриваемое тело; эти величины могут, например, определять форму и размеры занимаемого телом объёма. Уровни энергии E_n зависят от значений $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ как от параметров.

Производя дифференцирование, пишем:

$$\sum_n \frac{w_n}{kT} \left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F-E_n}{T} dT \right] = 0$$

(для краткости рассматриваем здесь всего один внешний параметр λ). Отсюда

$$dF \sum_n w_n = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{dT}{T} \left(F - \sum_n w_n E_n \right).$$

В левой стороне равенства $\sum w_n = 1$, а в правой

$$\sum_n w_n E_n = \bar{E}, \quad \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}}.$$

Учитывая также, что $F - \bar{E} = -TS$ и что ¹⁾

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}, \quad (36,2)$$

получаем окончательно:

$$dF = -S dT + \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} d\lambda.$$

¹⁾ Если гамильтониан \hat{H} (а с ним и его собственные значения E_n) зависит от некоторого параметра λ , то

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)_{nn}$$

(см. «Квантовая механика», часть 1, § 72, формула (72,2)), откуда после статистического усреднения получается формула (36,2).

Это и есть общий вид термодинамического тождества для свободной энергии.

Таким же образом может быть получено и распределение Гиббса с переменным числом частиц. Если рассматривать число частиц как динамическую переменную, то ясно, что оно тоже будет (для замкнутой системы) «интегралом движения» и к тому же аддитивным. Поэтому надо будет писать:

$$\ln w_{nN} = \alpha + \beta E_n + \gamma N, \quad (36,3)$$

где γ , как и β , должно быть одинаковым для всех частей равновесной системы. Положив

$$\alpha = \frac{\Omega}{kT}, \quad \beta = -\frac{1}{kT}, \quad \gamma = \frac{\mu}{kT},$$

мы получим распределение вида (35,2), после чего тем же способом, как и выше, можно получить термодинамическое тождество для потенциала Ω .

ГЛАВА IV

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

§ 37. Распределение Больцмана

Одним из важнейших объектов изучения статистической физики является так называемый *идеальный газ*. Под этим названием подразумевают газ, взаимодействие между частицами (молекулами) которого настолько слабо, что им можно пренебречь. Физически допустимость такого пренебрежения может быть обеспечена либо малостью взаимодействия частиц при любых расстояниях между ними, либо достаточной разрежённостью газа. В последнем, наиболее важном случае разрежённость газа приводит к тому, что его молекулы почти всегда находятся на значительных расстояниях друг от друга, на которых силы взаимодействия уже достаточно малы.

Отсутствие взаимодействия между молекулами позволяет свести квантовомеханическую задачу об определении уровней энергии E_n всего газа в целом к задаче об определении уровней энергии отдельной молекулы. Эти уровни мы будем обозначать посредством ϵ_k , где индекс k представляет собой совокупность квантовых чисел, определяющих состояние молекулы. Энергии E_n выразятся тогда в виде сумм энергий каждой из молекул.

Надо, однако, иметь в виду, что даже при отсутствии непосредственного силового взаимодействия в квантовой механике имеет место своеобразное взаимное влияние частиц, связанное с их тождественностью (так называемые обменные эффекты). Так, если частицы «подчиняются статистике Ферми», то это влияние проявляется в том, что в каждом квантовом состоянии может находиться одновременно не более одной частицы¹⁾; аналогичное влияние, проявляющееся иным образом, имеет место и для частиц, «подчиняющихся статистике Бозе».

Обозначим посредством n_k число частиц в газе, находящихся в k -м квантовом состоянии; числа n_k иногда называют «числами

¹⁾ Подчеркнём, что, говоря о квантовом состоянии отдельной частицы мы всегда будем иметь в виду состояния, полностью определённые набором значений всех квантовых чисел (в том числе направлением момента частицы, если она обладает таковым). Их не следует смешивать с квантовыми уровнями энергии — одному и тому же уровню энергии может соответствовать ряд различных квантовых состояний (если уровень вырожден).

заполнения» различных квантовых состояний. Поставим задачу о вычислении средних значений \bar{n}_k этих чисел, причём обратимся к подробному изучению чрезвычайно важного случая, когда все числа

$$\bar{n}_k \ll 1. \quad (37,1)$$

Физически этот случай соответствует достаточно разрежённому газу. В дальнейшем будет установлен критерий, обеспечивающий выполнение этого условия, но уже сейчас укажем, что фактически оно выполняется для всех обычных молекулярных или атомных газов. Это условие нарушилось бы лишь при таких больших плотностях, при которых вещество фактически уже ни в какой мере нельзя было бы рассматривать как идеальный газ.

Условие $\bar{n}_k \ll 1$ для средних чисел заполнения означает, что в каждый момент времени в каждом квантовом состоянии фактически находится не более одной частицы. В связи с этим можно пренебрегать не только непосредственным силовым взаимодействием частиц, но и их косвенным квантовомеханическим взаимным влиянием, упомянутым выше. Это обстоятельство в свою очередь позволяет применить к отдельным молекулам формулу распределения Гиббса.

Действительно, распределение Гиббса было выведено нами для тел, являющихся относительно малыми, но в то же время макроскопическими частями каких-либо больших замкнутых систем. Макроскопичность тел давала возможность считать их квазизамкнутыми, т. е. в известном смысле пренебречь их взаимодействием с другими частями системы. В рассматриваемом случае квазизамкнутыми являются отдельные молекулы газа, хотя они отнюдь не представляют собой макроскопических тел.

Применив к молекулам газа формулу распределения Гиббса, мы можем утверждать, что вероятность молекуле находиться в k -м состоянии, а потому и среднее число \bar{n}_k молекул в этом состоянии, пропорциональны $e^{-\epsilon_k/kT}$, т. е.

$$\bar{n}_k = a e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}}, \quad (37,2)$$

где a — постоянная, определяющаяся условием нормировки

$$\sum_k \bar{n}_k = N \quad (37,3)$$

(N — полное число частиц в газе). Распределение молекул идеального газа по различным состояниям, определяемое формулой (37,2), называется *распределением Больцмана* (оно было открыто Больцманом для классической статистики в 1877 г.).

Постоянный коэффициент в (37,2) может быть выражен через термодинамические величины газа. Для этого дадим ещё один вывод этой формулы, основанный на применении распределения Гиббса

к совокупности всех частиц газа, находящихся в данном квантовом состоянии. Мы имеем право сделать это (даже если числа n_k не малы), поскольку непосредственного силового взаимодействия между этими и остальными частицами (как и между всеми вообще частицами идеального газа) нет, а квантовомеханические обменные эффекты имеют место лишь для частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Полагая в общей формуле распределения Гиббса с переменным числом частиц (35,2) $E = n_k \varepsilon_k$, $N = n_k$ и приписывая индекс k величине Ω , получим распределение вероятностей различных значений n_k в виде

$$\omega_{n_k} = e^{\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{kT}}. \quad (37,4)$$

В частности, $\omega_0 = e^{\Omega_k/kT}$ есть вероятность полного отсутствия частиц в данном состоянии. В интересующем нас здесь случае, когда $\bar{n}_k \ll 1$, вероятность ω_0 близка к единице; поэтому в выражении

$$\omega_1 = e^{\frac{\Omega_k + \mu - \varepsilon_k}{kT}}$$

для вероятности наличия одной частицы в k -м состоянии можно положить, опуская члены высшего порядка малости, $e^{\Omega_k/kT} = 1$. Тогда

$$\omega_1 = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}.$$

Что же касается вероятностей значений $n_k \gg 1$, то они в том же приближении должны быть положены равными нулю. Поэтому

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} \omega_{n_k} n_k = \omega_1 \cdot 1,$$

и мы получаем распределение Больцмана в виде

$$\frac{\bar{n}_k}{n_k} = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}. \quad (37,5)$$

Таким образом, коэффициент в формуле (37,2) оказывается выраженным через химический потенциал газа.

§ 38. Распределение Больцмана в классической статистике

Если бы движение молекул газа (и атомов в них) подчинялось классической механике, то распределение Больцмана должно было быть написано в виде

$$dN = n(p, q) dp dq, \quad (38,1)$$

где «плотность распределения в фазовом пространстве»

$$n(p, q) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^r} e^{\frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{kT}}; \quad (38,2)$$

dN есть среднее число молекул, «находящихся» в элементе объёма фазового пространства молекулы $dp dq = dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r$ (r — число степеней свободы молекулы), $\varepsilon(p, q)$ — энергия молекулы как функция координат и импульсов её атомов.

Обычно, однако, квазиклассическим оказывается не всё движение молекулы, а лишь движение, соответствующее части её степеней свободы. В частности, в газе, не находящемся во внешнем поле, всегда квазиклассично поступательное движение молекул. При этом кинетическая энергия поступательного движения входит в энергию ε_k молекулы как независимое слагаемое, а остальная часть энергии вовсе не содержит координат x, y, z и импульсов p_x, p_y, p_z центра инерции молекулы. Это обстоятельство позволяет выделить из общей формулы распределения Больцмана множитель, определяющий распределение молекул газа по указанным переменным. Распределение молекул по занимаемому газом объёму будет, очевидно, просто однородным, а для числа молекул, приходящихся на единицу объёма и имеющих импульсы (поступательного движения) в заданных интервалах dp_x, dp_y, dp_z , получим формулу распределения Максвелла

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z, \quad (38,3)$$

$$dN_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (38,4)$$

(m — масса молекулы), нормированную на N/V частиц в единице объёма.

Рассмотрим, далее, газ, находящийся во внешнем поле, в котором потенциальная энергия молекулы есть функция только от координат её центра инерции: $u = u(x, y, z)$ (таково, например, гравитационное поле). Если, как это практически всегда имеет место, поступательное движение в этом поле квазиклассично, то $u(x, y, z)$ входит в энергию молекулы в качестве независимого слагаемого. Максвелловское распределение по скоростям молекул остаётся, разумеется, неизменным, а распределение по координатам центра инерции определится формулой

$$dN_r = n_0 e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} dV. \quad (38,5)$$

Эта формула даёт число молекул в элементе пространственного объёма $dV = dx dy dz$; величина же

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\frac{u(x, y, z)}{kT}} \quad (38,6)$$

представляет собой плотность числа частиц. Постоянная n_0 есть

плотность в точках, где $u = 0$. Формула (38,6) называется *формулой Больцмана*.

В частности, в однородном поле тяжести, направленном вдоль оси z , $u = mgz$, и распределение плотности газа определяется так называемой барометрической формулой

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad (38,7)$$

где n_0 — плотность на уровне $z = 0$.

На больших расстояниях от Земли её гравитационное поле должно описываться точным ньютоновским выражением, причём потенциальная энергия u обращается на бесконечности в нуль. Согласно формуле (38,6) плотность газа должна была бы иметь при этом на бесконечности отличное от нуля конечное значение. Однако конечное количество газа не может быть распределено по бесконечному объёму с нигде не исчезающей плотностью. Это значит, что в гравитационном поле газ (атмосфера) не может находиться в равновесии и должен непрерывно рассеиваться в пространство¹⁾.

ЗАДАЧИ

1. Найти плотность газа в цилиндре с радиусом R и длиной l , вращающемся вокруг своей оси с угловой скоростью Ω (всего в цилиндре N молекул).

Решение. В § 34 было указано, что вращение тела как целого эквивалентно внешнему полю с потенциальной энергией $-\frac{1}{2}m\Omega^2 r^2$ (r — расстояние до оси вращения). Поэтому плотность газа есть

$$n(r) = A e^{\frac{m\Omega^2 r^2}{2kT}}.$$

Нормировка даёт:

$$n(r) = \frac{Nm\Omega^2 e^{m\Omega^2 R^2/2kT}}{2\pi k T l (e^{m\Omega^2 R^2/2kT} - 1)}.$$

2. Найти распределение частиц по импульсам для релятивистского идеального газа.

Решение. Энергия релятивистской частицы выражается через её импульс посредством $\epsilon = c \sqrt{m^2 c^2 + p^2}$ (c — скорость света). Нормированное распределение по импульсам есть

$$dN_p = \frac{N}{V} \frac{\exp\left\{-\frac{c \sqrt{m^2 c^2 + p^2}}{kT}\right\}}{2 \left(\frac{kT}{mc^2}\right)^2 K_1\left(\frac{mc^2}{kT}\right) + \frac{kT}{mc^2} K_0\left(\frac{mc^2}{kT}\right)} \frac{dp_x dp_y dp_z}{4\pi (mc)^3},$$

где K_0, K_1 — функции Бесселя второго рода от мнимого аргумента.

¹⁾ Этот процесс привёл к потере Луной её атмосферы. Для Земли же, обладающей гораздо большей массой, скорость рассеяния атмосферы настолько ничтожна, что этот процесс практически не может иметь какого бы то ни было значения.

§ 39. Столкновения молекул

Молекулы газа, заключённого в сосуде, сталкиваются при своём движении с его стенками. Вычислим среднее число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки за единицу времени.

Выберем какой-нибудь элемент поверхности стенки сосуда и введём систему координат с осью z , направленной перпендикулярно к этому элементу поверхности (который можно теперь написать в виде $dx dy$). Из молекул газа в единицу времени долетят до стенки сосуда, т. е. столкнутся с ней, только те, координаты z которых не больше чем компонента v_z их скорости по этой оси (которая, конечно, должна к тому же быть направлена к стенке, а не в противоположную сторону).

Число dv_v столкновений молекул в единицу времени (отнесённое к единице площади поверхности стенки), при которых компоненты скорости лежат в заданных интервалах dv_x , dv_y , dv_z , получится, следовательно, умножением распределения (38,4) на объём цилиндра с основанием 1 см^2 и высотой, равной v_z . Мы получим тогда:

$$dv_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} v_z dv_x dv_y dv_z. \quad (39,1)$$

Отсюда легко найти полное число ν ударов молекул газа об единицу поверхности стенки сосуда в единицу времени. Для этого проинтегрируем (39,1) по всем скоростям v_z от 0 до ∞ и по v_x и v_y от $-\infty$ до $+\infty$ (по v_z не надо интегрировать от $-\infty$ до 0, так как при $v_z < 0$ молекула летит в сторону, противоположную стенке, и, следовательно, не столкнётся с ней). Это даёт:

$$\nu = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (39,2)$$

(мы выразили плотность газа через его давление согласно уравнению Клапейрона).

Формулу (39,1) можно написать в сферических координатах в «пространстве скоростей», вводя вместо v_x , v_y , v_z абсолютную величину скорости v и полярные углы θ и φ , определяющие её направление. Если выбрать полярную ось по оси z , то $v_z = v \cos \theta$ и

$$dv_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi dv. \quad (39,3)$$

Рассмотрим теперь столкновения молекул газа друг с другом. Для этого необходимо найти предварительно распределение молекул по их скоростям (скорость есть везде скорость центра инерции) относительно друг друга. При этом мы выбираем какую-нибудь из молекул газа и рассматриваем движение всех остальных молекул относительно этой, т. е. для каждой молекулы мы рассматриваем не

её абсолютную скорость v (относительно стенок сосуда), а скорость v' относительно некоторой другой молекулы. Другими словами, вместо того чтобы иметь дело с отдельными молекулами, мы каждый раз рассматриваем относительное движение пары молекул, причём 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 $1/2 m' v'^2$,

где $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — их «приведённая масса», а v' — относительная

скорость. Поэтому распределение молекул идеального газа по относительным скоростям имеет такой же вид, как и распределение по абсолютным скоростям, но только вместо m стоит приведённая масса m' . Поскольку все молекулы одинаковы, $m' = m/2$, и мы получаем для числа молекул в единице объёма, обладающих скоростью относительно данной молекулы, лежащей между v' и $v' + dv'$, выражение

$$dN_{v'} = \frac{N}{V} \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v'^2}{4kT}} v'^2 dv'. \quad (39,4)$$

Столкновения молекул друг с другом могут сопровождаться различными процессами: отклонением их (рассеянием) на определённый угол, распадом на атомы и т. д. Процессы, происходящие при столкновениях, принято характеризовать их «эффективными сечениями». Именно, *эффективным сечением* для некоторого процесса, происходящего при столкновении данной частицы с другими, называется отношение вероятности такого столкновения в единицу времени к плотности потока частиц (плотностью потока называется количество соответствующих частиц в единице объёма, помноженное на их скорость). Поэтому число столкновений (в единицу времени) данной частицы с другими, сопровождающихся некоторым процессом с эффективным сечением σ , равно

$$v' = \frac{N}{V} \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi k T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{m v'^2}{4kT}} \sigma v'^3 dv'. \quad (39,5)$$

Полное число таких столкновений, происходящих в единицу времени во всём объёме газа, равно, очевидно, $v'N/2$.

З а д а ч и

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

Р е ш е н и е.

$$dv_0 = \frac{N}{V} \left(\frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta d\theta.$$

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

Решение.

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

3. Найти полную кинетическую энергию $E_{уд}$ молекул газа, ударяющихся об единицу поверхности стенки в единицу времени.

Решение

$$E_{уд} = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{2k^3 T^3}{m\pi}} = P \sqrt{\frac{2kT}{m\pi}}.$$

4. Найти число столкновений одной молекулы с остальными в единицу времени. При этом молекулы считаются твёрдыми шарами радиуса r .

Решение. Эффективное сечение для столкновений молекул друг с другом будет теперь $\sigma = \pi (2r)^2 = 4\pi r^2$ (так как столкновение происходит всякий раз, когда молекулы проходят друг мимо друга на расстоянии, меньшем $2r$). Подставляя это в (39,5), находим:

$$\nu = 16r^2 \sqrt{\frac{\pi kT N}{m}} = 16 r^2 \sqrt{\frac{\pi}{mkT}} P.$$

§ 40. Неравновесный идеальный газ

Распределение Больцмана может быть выведено ещё и совсем иным способом, непосредственно из условия максимальной энтропии газа в целом, рассматриваемого как замкнутая система. Этот вывод обладает существенным самостоятельным интересом, поскольку он основан на методе, дающем возможность вычислить энтропию газа, находящегося в произвольном неравновесном макроскопическом состоянии.

Всякое макроскопическое состояние идеального газа можно характеризовать следующим образом. Распределим все квантовые состояния отдельной частицы газа по группам, каждая из которых содержит близкие состояния (обладающие, в частности, близкими энергиями), причём как число состояний в каждой группе, так и число находящихся в них частиц всё же очень велики. Перенумеруем эти группы состояний номерами $j = 1, 2, \dots$, и пусть G_j есть число состояний в j -й группе, а N_j — число частиц в этих состояниях. Тогда набор чисел N_j будет полностью характеризовать макроскопическое состояние газа.

Задача о вычислении энтропии газа сводится к задаче об определении статистического веса $\Delta\Gamma$ данного макроскопического состояния, т. е. числа микроскопических способов, которыми это состояние может быть осуществлено. Рассматривая каждую группу из N_j частиц

как независимую систему и обозначая посредством $\Delta\Gamma_j$ её статистический вес, можем написать:

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j. \quad (40,1)$$

Таким образом, задача сводится к вычислению $\Delta\Gamma_j$.

В статистике Больцмана средние числа заполнения всех квантовых состояний малы по сравнению с единицей. Это значит, что числа N_j частиц должны быть малы по сравнению с числами G_j состояний ($N_j \ll G_j$), но, конечно, сами по себе всё же очень велики. Как было объяснено в § 37, малость средних чисел заполнения позволяет считать, что все частицы распределяются по различным состояниям совершенно независимо друг от друга. Помещая каждую из N_j частиц в одно из G_j состояний, получим всего $G_j^{N_j}$ возможных распределений, среди которых, однако, есть тождественные, отличающиеся лишь перестановкой частиц (частицы все одинаковы). Число перестановок N_j частиц есть $N_j!$, и таким образом, статистический вес распределения N_j частиц по G_j состояниям равен

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}. \quad (40,2)$$

Энтропия газа вычисляется как логарифм статистического веса:

$$S = k \ln \Delta\Gamma = k \sum \ln \Delta\Gamma_j.$$

Подставив (40,2), имеем:

$$S = k \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!).$$

Имея в виду, что числа N_j велики, воспользуемся для $\ln N_j!$ приближённой формулой $\ln N_j! = N_j \ln \frac{N_j}{e}$ (1) и получим:

$$S = k \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j}. \quad (40,3)$$

Эта формула решает поставленную задачу, определяя энтропию идеального газа, находящегося в произвольном макроскопическом

1) При большом N можно приближённо заменить сумму $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N$ интегралом

$$\int_0^N \ln x \cdot dx = N \ln \frac{N}{e}.$$

состоянии, определяющемся набором чисел N_j . Перепишем её, введя средние числа \bar{n}_j частиц в каждом из квантовых состояний j -й группы:

$$\bar{n}_j = \frac{N_j}{G_j}. \quad (40,4)$$

Тогда

$$S = k \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}. \quad (40,5)$$

Если движение частиц квазиклассично, то в этой формуле можно перейти к распределению частиц по фазовому пространству. Разделим фазовое пространство частицы на участки $\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}$, каждый из которых мал, но содержит всё же большое число частиц. Числа квантовых состояний, «приходящихся» на эти участки, равны

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} \quad (40,6)$$

(r — число степеней свободы частицы), а числа частиц в этих состояниях напишем в виде $N_j = n(p, q) \Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}$, где $n(p, q)$ — плотность распределения частиц в фазовом пространстве. Подставляем эти выражения в (40,5), после чего, имея в виду, что участки $\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}$ малы, а их число велико, заменяем суммирование по j интегрированием по всему фазовому пространству частицы:

$$S = k \int n \ln \frac{e}{n} \frac{1}{(2\pi\hbar)^r} dp dq. \quad (40,7)$$

В состоянии равновесия энтропия должна иметь максимальное значение (в применении к идеальному газу это утверждение иногда называют *H-теоремой Больцмана*). Покажем, каким образом из этого требования можно найти функцию распределения частиц газа в состоянии статистического равновесия. Задача заключается в нахождении таких \bar{n}_j , при которых сумма (40,5) имеет максимальное значение, возможное при дополнительных условиях

$$\begin{aligned} \sum_j N_j &= \sum_j G_j \bar{n}_j = N, \\ \sum_j \epsilon_j N_j &= \sum_j \epsilon_j G_j \bar{n}_j = E, \end{aligned}$$

выражающих постоянство полного числа частиц N и полной энергии E газа. Следуя известному методу неопределённых множителей Лагранжа, мы должны приравнять нулю производные

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} \left(\frac{S}{k} + \alpha N + \beta E \right) = 0, \quad (40,8)$$

где α , β — некоторые постоянные. Произведя дифференцирование, найдём:

$$G_j (-\ln \bar{n}_j + \alpha + \beta \varepsilon_j) = 0,$$

откуда $\ln \bar{n}_j = \alpha + \beta \varepsilon_j$, или

$$\bar{n}_j = e^{\alpha + \beta \varepsilon_j}.$$

Это есть не что иное, как известное уже нам распределение Больцмана, причём постоянные α и β связаны с T и μ посредством $\alpha = \mu/kT$, $\beta = -1/kT^1$).

§ 41. Свободная энергия больцмановского идеального газа

Применим общую формулу (31,3)

$$F = -kT \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (41,1)$$

для вычисления свободной энергии идеального газа, подчиняющегося статистике Больцмана.

Написав энергию E_n в виде суммы энергий ε_k , мы можем свести суммирование по всем состояниям газа к суммированию по всем состояниям отдельной молекулы. Каждое состояние газа будет определяться набором N (N —число молекул в газе) значений ε_k , которые в больцмановском случае можно считать все различными между собой (в каждом молекулярном состоянии — не более одной молекулы). Написав $e^{-E_n/kT}$ в виде произведения множителей $e^{-\varepsilon_k/kT}$ для каждой из молекул и суммируя независимо по всем состояниям каждой молекулы, мы получили бы выражение

$$\left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \right)^N. \quad (41,2)$$

Набор возможных значений ε_k для всех молекул газа одинаков, а потому одинаковы и суммы $\sum_k e^{-\varepsilon_k/kT}$.

Необходимо, однако, иметь в виду следующее обстоятельство. Все наборы N различных значений ε_k , отличающиеся лишь распределением одинаковых молекул газа по уровням ε_k , соответствуют

¹⁾ Эти значения α и β можно было предвидеть заранее: уравнения (40,8) могут быть записаны в виде соотношения между дифференциалами

$$dS + \alpha k dN + \beta k dE = 0,$$

которое должно совпадать с термодинамическим тождеством (при заданном объёме) $dE = T dS + \mu dN$.

одному и тому же квантовому состоянию газа. В статистической же сумме в формуле (41,1) каждое из состояний должно учитываться лишь один раз¹⁾. Поэтому мы должны ещё разделить выражение (41,2) на число возможных перестановок N молекул друг с другом, т. е. на $N!$ ²⁾. Таким образом,

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}} \right)^N. \quad (41,3)$$

Подставляя это выражение в (41,1), получаем:

$$F = -kTN \ln \sum_k e^{-\epsilon_k/kT} + kT \ln N!$$

Поскольку N есть очень большое число, то для $\ln N!$ можно воспользоваться формулой

$$\ln N! \cong N \ln \frac{N}{e}$$

(см. сноску на стр. 139). В результате получим следующую формулу:

$$F = -NkT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\epsilon_k/kT} \right], \quad (41,4)$$

которая позволяет вычислить свободную энергию любого газа, состоящего из одинаковых частиц и подчиняющегося статистике Больцмана.

В классической статистике формула (41,4) должна быть написана в виде

$$F = -NkT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\frac{\epsilon(p, q)}{kT}} d\tau, \quad (41,5)$$

где интегрирование производится по фазовому пространству молекулы, а посредством $d\tau$ мы обозначили элемент объёма этого пространства, делённый на $(2\pi\hbar)^r$ (r — число степеней свободы молекулы):

$$d\tau = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^r}. \quad (41,6)$$

§ 42. Уравнение состояния идеального газа

В § 38 уже было отмечено, что поступательное движение молекулы газа всегда квазиклассично, причём энергию молекулы можно написать в виде

$$\epsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \epsilon'_k \quad (42,1)$$

¹⁾ Ср. сноску на стр. 109.

²⁾ Существенно, что в статистике Больцмана роль членов, содержащих одинаковые ϵ_k , в выражении (41,2) относительно пренебрежимо мала.

где первый член есть кинетическая энергия её поступательного движения, а посредством ϵ'_k обозначены уровни энергии, соответствующие вращению молекулы и её внутреннему состоянию; ϵ'_k не зависит ни от скоростей, ни от координат центра инерции молекулы (мы предполагаем, что никакого внешнего поля нет).

Статистическую сумму под знаком логарифма в формуле (41,4) мы должны заменить теперь выражением

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\epsilon'_k}{kT}} \int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z dV = \\ = V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\frac{\epsilon'_k}{kT}} \quad (42,2) \end{aligned}$$

(интегрирование по $dV = dx dy dz$ производится по всему объёму газа V). Для свободной энергии получаем:

$$F = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\frac{\epsilon'_k}{kT}} \right]. \quad (42,3)$$

Стоящая здесь сумма, разумеется, не может быть вычислена в общем виде, без каких-либо предположений о свойствах молекул. Существенно, однако, что она представляет собой функцию только от температуры. Поэтому зависимость свободной энергии от объёма полностью определяется формулой (42,3), что даёт возможность получить из неё ряд существенных общих результатов о свойствах идеального газа (не находящегося во внешнем поле).

Выделяя в (42,3) член, содержащий объём, напомним эту формулу в виде

$$F = -NkT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T), \quad (42,4)$$

где $f(T)$ — некоторая функция температуры.

Для давления газа получаем отсюда:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V},$$

или

$$PV = NkT. \quad (42,5)$$

Мы получили, таким образом, в качестве уравнения состояния идеального газа известное уравнение Клапейрона. Его часто пишут в виде $PV = RT$, где $R = Nk$ называют газовой постоянной¹⁾.

¹⁾ Для грамм-молекулы газа ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро) газовая постоянная равна

$$R = 8,314 \cdot 10^7 \cdot \text{эрг/град} = 1,986 \text{ кал/град} = 0,08205 \text{ л-ат/град}.$$

Зная F , можно найти также и другие термодинамические величины. Так, термодинамический потенциал равен

$$\Phi = -NkT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

Заменяя V через P и T согласно (42,5) (Φ должно быть выражено как функция от P и T) и вводя новую функцию температуры $\chi(T) = f(T) - kT \ln kT$, получаем:

$$\Phi = NkT \ln P + N\chi(T). \quad (42,6)$$

Энтропия определяется как

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T) \quad (42,7)$$

или как функция P и T :

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -Nk \ln P - N\chi'(T). \quad (42,8)$$

Наконец, энергия равна

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T). \quad (42,9)$$

Мы видим, что энергия является функцией только от температуры газа (то же самое относится и к тепловой функции $W = E + PV = E + NkT$). Это обстоятельство, впрочем, заранее очевидно — поскольку молекулы идеального газа предполагаются не взаимодействующими друг с другом, то изменение их среднего взаимного расстояния при изменении общего объема газа не может сказаться на его энергии.

Вместе с E и W функциями только от температуры являются и теплоемкости $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ и $C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$. Поскольку для идеального газа $W - E = NkT$, то разность этих теплоемкостей имеет универсальное значение, равное

$$C_p - C_v = Nk. \quad (42,10)$$

ЗАДАЧИ

1. Найти работу, производимую над идеальным газом при изотермическом изменении объема от V_1 до V_2 (или давления от P_1 до P_2).

Решение. Искомая работа R равна изменению свободной энергии газа, и согласно (42,4) имеем:

$$R = F_2 - F_1 = NkT \ln \frac{V_1}{V_2} = NkT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Количество тепла, поглощаемое при этом же процессе, есть

$$Q = T(S_2 - S_1) = NkT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Последнее следует, впрочем, и непосредственно из того, что $R + Q$ есть изменение энергии, равное нулю для идеального газа при изотермическом процессе.

2. Два одинаковых идеальных газа с одинаковыми температурами T и числами частиц N , но с разными давлениями P_1 и P_2 находятся в двух сосудах. Затем сосуды соединяются; определить изменение энтропии.

Решение. До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, равна $S_0 = -Nk \ln P_1 P_2 - 2N\chi'(T)$. После соединения сосудов температура газов остаётся той же (как это следует из сохранения энергии обоих газов). 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

$$S = 2Nk \ln \frac{P_1 + P_2}{2P_1 P_2} - 2N\chi'(T).$$

Таким образом, изменение энтропии

$$\Delta S = Nk \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2}.$$

3. Найти энергию идеального газа, находящегося в цилиндрическом сосуде (радиуса R и длины h), вращающемся вокруг своей оси с угловой скоростью Ω .

Решение. Согласно § 34 вращение эквивалентно появлению внешнего «центробежного» поля с потенциальной энергией $u = -\frac{1}{2}m\Omega^2 r^2$ (r — расстояние частицы до оси вращения).

При наличии внешнего поля в подынтегральном выражении в (42,2) появится лишний множитель $e^{-u/kT}$, соответственно чему в аргументе логарифма в (42,3) объём V заменится на интеграл $\int e^{-u/kT} dV$. Поэтому имеем следующую формулу:

$$F = F_0 - NkT \ln \frac{1}{V} \int e^{-\frac{u}{kT}} dV,$$

где F_0 — свободная энергия газа в отсутствие внешнего поля.

В данном случае имеем с помощью этой формулы для свободной энергии (во вращающейся системе координат):

$$\begin{aligned} F' &= F_0 - NkT \ln \frac{1}{\pi R^2 h} \int_0^h \int_0^R e^{\frac{m\Omega^2 r^2}{2kT}} 2\pi r dr dz = \\ &= F_0 - NkT \ln \left[\frac{2kT}{m\Omega^2 R^2} \left(e^{\frac{m\Omega^2 R^2}{2kT}} - 1 \right) \right]. \end{aligned}$$

Момент вращения газа

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

Энергия во вращающейся вместе с телом системе

$$E' = F' - T \frac{\partial F'}{\partial T} = E_0 - \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2kT})} + NkT,$$

а энергия в покоящейся системе координат (см. (26,5))

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2kT})} - NkT$$

(E_0 — энергия покоящегося газа).

§ 43. Идеальный газ с постоянной теплоёмкостью

Мы увидим в дальнейшем, что в целом ряде важных случаев теплоёмкость газа оказывается — в более или менее значительных интервалах температуры — величиной постоянной, не зависящей от температуры. Имея в виду это обстоятельство, мы вычислим здесь в общем виде термодинамические величины такого газа. В дальнейшем нам будет удобно пользоваться теплоёмкостями, отнесёнными к одной молекуле. Мы будем обозначать их малыми буквами c :

$$C_v = Nc_v, \quad C_p = Nc_p. \quad (43,1)$$

Дифференцируя выражение (42,9) для энергии, найдём, что функция $f(T)$ связана с теплоёмкостью c_v посредством

$$-Tf''(T) = c_v.$$

Интегрируя это соотношение, получим:

$$f(T) = -c_v T \ln kT - k\zeta T + \epsilon_0,$$

где постоянные интегрирования обозначены посредством $k\zeta$ и ϵ_0 . Подставляя это выражение в (42,4), получим для свободной энергии следующее окончательное выражение:

$$F = N\epsilon_0 - NkT \ln \frac{eV}{N} - Nc_v T \ln kT - Nk\zeta T. \quad (43,2)$$

Постоянная ζ называется *химической постоянной* газа. Для энергии получим:

$$E = N\epsilon_0 + Nc_v T, \quad (43,3)$$

т. е. линейную функцию температуры.

Термодинамический потенциал Φ газа получается прибавлением к (43,2) величины $PV = NkT$, причём надо ещё выразить объём газа через давление и температуру. Мы получим:

$$\Phi = N\epsilon_0 + NkT \ln P - Nc_p T \ln kT - Nk\zeta T. \quad (43,4)$$

Тепловая функция $\mathcal{W} = E + PV$ равна

$$\mathcal{W} = N\epsilon_0 + Nc_p T. \quad (43,5)$$

Наконец, дифференцируя (43,2) и (43,4) по температуре, получим энтропию, выраженную соответственно через T и V или T и P :

$$S = Nk \ln \frac{eV}{N} + Nc_v \ln kT + (k\zeta + c_v)N, \quad (43,6)$$

$$S = -Nk \ln P + Nc_p \ln kT + (k\zeta + c_p)N. \quad (43,7)$$

Из этих выражений для энтропии можно, в частности, непосредственно получить зависимость, связывающую объём, температуру и давление идеального газа (с постоянной теплоёмкостью) при его адиабатическом расширении или сжатии (так называемая *адиабата Пуассона*). Поскольку при адиабатическом процессе остаётся постоянной энтропия, то из (43,7) имеем: $-Nk \ln P + Nc_p \ln T = \text{const}$, откуда $T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{const}$ или, используя (42,10):

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{const}, \quad (43,8)$$

где γ обозначает постоянное отношение

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}. \quad (43,9)$$

Используя также уравнение состояния $PV = NkT$, получим соотношения между T и V и между P и V :

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad PV^{\gamma} = \text{const}. \quad (43,10)$$

Задачи

1. 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 объёмами V_1 и V_2 . Затем сосуды соединяются. Найти изменение энтропии.

Решение. До соединения сосудов энтропия обоих газов (равная сумме их энтропий) была согласно (43,7) $S_0 = -2Nk \ln P + Nc_p \ln T_1 T_2^{1/2}$. После соединения сосудов температуры газов выравниваются. Сумма энергий обоих газов остаётся постоянной. Пользуясь выражением (43,3) для энергии, находим:

$$T = 1/2 (T_1 + T_2)$$

(T — температура после выравнивания).

После соединения сосудов газ имеет $2N$ частиц и занимает объём $V_1 + V_2 = Nk(T_1 + T_2)/P$. Его давление теперь равно $2NkT/(V_1 + V_2) = P$, т. е. остаётся тем же. Энтропия при этом равна

$$S = -2Nk \ln P + 2Nc_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Изменение энтропии:

$$\Delta S = S - S_0 = Nc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.$$

1) Несущественные при решении задач постоянные члены в энтропии и энергии мы всегда опускаем.

2. Найти работу, производимую над идеальным газом при адиабатическом сжатии.

Решение. При адиабатическом процессе количество тепла $Q = 0$, так что $R = E_2 - E_1$, где $E_2 - E_1$ — изменение энергии при процессе. Согласно (43,3) находим: $R = Nc_v(T_2 - T_1)$, где T_2 и T_1 — температуры газа после и до процесса; R можно выразить через начальный и конечный объёмы V_1 и V_2 , пользуясь соотношением (43,10):

$$R = Nc_v T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right].$$

3. Найти количество тепла, получаемого газом при процессе, происходящем при постоянном объёме (изохорном).

Решение. Поскольку в данном случае работа $R = 0$, то имеем:

$$Q = E_2 - E_1 = Nc_v(T_2 - T_1).$$

4. Найти работу и количество тепла при процессе, происходящем при постоянном давлении (изобарном).

Решение. При постоянном давлении имеем:

$$R = -P(V_2 - V_1), \quad Q = W_2 - W_1,$$

откуда

$$R = Nk(T_1 - T_2), \quad Q = Nc_p(T_2 - T_1).$$

5. Найти работу, совершаемую над газом, и количество тепла, получаемое им при сжатии от объёма V_1 до объёма V_2 , согласно уравнению $PV^n = a$ (политропический процесс).

Решение. Работа

$$R = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \frac{a}{n-1} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Поскольку сумма количества тепла и работы равна полному изменению энергии, имеем: $Q = Nc_v(T_2 - T_1) - R$, и так как $T = PV/Nk = (a/Nk)V^{1-n}$, то

$$Q = a \left(\frac{c_v}{k} + \frac{1}{1-n} \right) (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

6. 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: газ переходит из состояния с давлением и объёмом P_1, V_1 в состояние с P_1, V_2 , далее в состояние с P_2, V_2 , далее с P_2, V_1 и, наконец, опять с 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,

$$R = (V_2 - V_1)(P_2 - P_1).$$

7. То же для кругового процесса, состоящего из двух изохорных и двух изотермических (последовательные состояния газа имеют объём 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.

$$R = (T_2 - T_1) Nk \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

8. 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.

$$Q = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1) \left(Nk \ln \frac{P_1}{P_2} + Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right).$$

9. 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, произведённая над газом при изобарных процессах, равна (см. задачу 4) $Nk(T_1 - T_2)$ и $Nk(T_2 - T_1)$, а при изотермических $NkT_2 \ln \frac{P_2}{P_1}$ и $NkT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$. Сумма их равна

$$R = Nk(T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

10. 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 $T_2(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$, а в четвёртом $T_1(P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ (их можно найти из T_1 и T_2 с помощью соотношения (43,8)). Количество тепла, получаемое газом при адиабатических процессах, равно нулю, а при изобарных (см. задачу 4)

$$Nc_p \left[T_2 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_1 \right] \text{ и } Nc_p \left[T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_2 \right].$$

Таким образом,

$$Q = Nc_p T_1 \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right] + Nc_p T_2 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right].$$

11. 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 2 находим:

$$R = Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right] + Nc_v T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

12. 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 объёмы V_1 и V_2 .

Решение. Максимальная работа совершается, если процесс происходит обратимо, т. е. остаётся постоянной энтропия; при этом работа равна разности энергий до и после процесса (§ 19). До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, была согласно (43,6)

$$S_0 = Nk \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + 2Nc_v \ln T_0.$$

После соединения сосудов мы имеем газ, состоящий из $2N$ частиц, занимающий объём $V_1 + V_2$ при некоторой температуре T . Его энтропия

$$S = 2Nk \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T.$$

Из условия $S_0 = S$ находим температуру T :

$$T = T_0 \left[\frac{4V_1V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

Энергия обоих газов до соединения сосудов была $E_0 = 2Nc_v T_0$. После соединения $E = 2Nc_v T$. Поэтому максимальная работа

$$R_{\max} = E_0 - E = 2Nc_v (T_0 - T) = 2Nc_v T_0 \left[1 - \left(\frac{4V_1V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} \right].$$

13. 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. Аналогично решению задачи 12 находим:

$$R_{\max} = Nc_v \left\{ T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2} \left[\frac{T_1 T_2}{(T_1 + T_2)^2} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}} \right\}.$$

14. Найти минимальную работу, которую надо произвести над идеальным газом, для того чтобы сжать его от давления P_1 до давления P_2 при постоянной температуре, равной температуре среды ($T = T_0$).

Решение. Согласно (20,2) минимальная работа $R_{\min} = (E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) + P_0(V_2 - V_1)$, где индексы 1 и 2 показывают, что величины относятся к газу до и после сжатия. В данном случае энергия E не меняется (так как температура постоянна), т. е. $E_2 - E_1 = 0$. Пользуясь (43,7), находим

изменение энтропии при изменении давления от P_1 до P_2 : $S_2 - S_1 = Nk \ln \frac{P_1}{P_2}$,

изменение же объёма: $V_2 - V_1 = NkT_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$. Отсюда находим:

$$R_{\min} = NkT_0 \left[\ln \frac{P_2}{P_1} + P_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) \right].$$

15. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью идеального газа при охлаждении от температуры T до температуры среды T_0 при постоянном объёме.

Решение. По общей формуле (20,3) находим:

$$R_{\max} = Nc_v (T - T_0) + Nc_v T_0 \ln \frac{T}{T_0}.$$

16. 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 .

Решение.

$$R_{\max} = Nc_v (T - T_0) + NkT_0 \ln \frac{P}{P_0} + Nc_p T_0 \ln \frac{T_0}{T} + Nk \left(T \frac{P_0}{P} - T_0 \right).$$

§ 44. Закон равнораспределения

Прежде чем приступить к подробному вычислению термодинамических величин газов с учётом различных квантовых эффектов, полезно рассмотреть эту же задачу с точки зрения чисто классической статистики. В дальнейшем мы увидим, в каких случаях и в какой мере получающиеся при этом результаты могут быть применены к реальным газам.

Молекула представляет собой конфигурацию атомов, совершающих малые колебания около определённых положений равновесия, соответствующих минимуму потенциальной энергии их взаимодействия. Последняя имеет при этом вид

$$u = \varepsilon_0 + \sum_{i, k=1}^{r_{\text{кол}}} a_{ik} q_i q_k,$$

где ε_0 — потенциальная энергия взаимодействия атомов, когда все они находятся в положениях равновесия; второй же член есть квадратичная функция координат, определяющих отклонения атомов от положений равновесия. Число $r_{\text{кол}}$ координат в этой функции есть число колебательных степеней свободы молекулы.

Последнее можно определить по числу n атомов в молекуле. Именно, n -атомная молекула имеет всего $3n$ степеней свободы. Из них три соответствуют поступательному движению молекулы как целого и три — её вращению как целого. Если все атомы расположены по одной прямой (в частности, у двухатомной молекулы), то вращательных степеней свободы всего две. Таким образом, нелинейная n -атомная молекула имеет всего $3n - 6$ колебательных степеней свободы, а линейная $3n - 5$. При $n = 1$ колебательных степеней свободы, конечно, совсем нет, так как все три степени свободы атома соответствуют поступательному движению.

Полная энергия ε молекулы есть сумма потенциальной и кинетической энергий. Последняя является квадратичной функцией от всех импульсов, число которых равно полному числу $3n$ степеней свободы молекулы. Поэтому энергия ε имеет вид $\varepsilon = \varepsilon_0 + f_{\Pi}(p, q)$, где $f_{\Pi}(p, q)$ — квадратичная функция импульсов и координат; полное число переменных в этой функции есть $l = 6n - 6$ (для нелинейной молекулы) или $l = 6n - 5$ (для линейной); у одноатомного газа $l = 3$, так как координаты вообще не входят в выражение для энергии.

Подставляя это выражение для энергии в формулу (41,5), имеем:

$$F = -NkT \ln \frac{e \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{N} \int e^{-\frac{f_{\Pi}(p, q)}{kT}} d\tau.$$

Для того чтобы определить температурную зависимость входящего сюда интеграла, произведём подстановку $p = p' \sqrt{T}$, $q = q' \sqrt{T}$ для всех l переменных, от которых зависит функция $f_{\Pi}(p, q)$. Вследствие квадратичности этой функции будет:

$$f_{\Pi}(p, q) = T f_{\Pi}(p', q'),$$

и T в показателе подинтегрального выражения сократится. Преобразование же дифференциалов этих переменных, входящих в $d\tau$, даст множитель $T^{l/2}$, который выносится за знак интеграла. Интегрирование по колебательным координатам q производится по той области

их значений, которая соответствует колебаниям атомов внутри молекулы. Поскольку, однако, подинтегральная функция быстро уменьшается с увеличением q , то интегрирование можно распространить на всю область от $-\infty$ до $+\infty$, как и для всех импульсов. Сделанная нами замена переменных не изменит тогда пределов интегрирования, и весь интеграл будет некоторой не зависящей от температуры постоянной. Учитывая также, что интегрирование по координатам центра инерции молекулы даёт занимаемый газом объём V , получим в результате для свободной энергии выражение вида

$$F = -NkT \ln \frac{A V e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} T^{\frac{l}{2}}}{N}$$

(A — постоянная). Раскрывая логарифм, мы получим в точности выражение типа (43,2) с постоянной теплоёмкостью, равной

$$c_v = \frac{l}{2} k. \quad (44,1)$$

Соответственно теплоёмкость $c_p = c_v + k$ равна

$$c_p = \frac{l+2}{2} k. \quad (44,2)$$

Таким образом, мы видим, что чисто классический идеальный газ должен обладать постоянной теплоёмкостью. Формула (44,1) позволяет при этом высказать следующее правило: на каждую переменную в энергии $\epsilon(p, q)$ молекулы приходится по равной доле $k/2$ в теплоёмкости c_v газа, или, что то же, по равной доле $kT/2$ в его энергии. Это правило называют *законом равнораспределения*.

Имея в виду, что от поступательных и вращательных степеней свободы в энергию $\epsilon(p, q)$ входят только соответствующие им импульсы, мы можем сказать, что каждая из этих степеней свободы вносит в теплоёмкость вклад, равный $k/2$. От каждой же колебательной степени свободы в энергию $\epsilon(p, q)$ входит по две переменных (координата и импульс), и её вклад в теплоёмкость равен k .

Для рассматриваемой модели легко найти в общем виде распределение молекул газа по их энергиям. Для удобства условимся сейчас отсчитывать энергию молекулы от значения ϵ_0 , т. е. исключим эту постоянную из выражения для $\epsilon(p, q)$. Рассмотрим объём фазового пространства молекулы, точки которого соответствуют значениям $\epsilon(p, q)$, меньшим (или равным) некоторого заданного значения ϵ . Другими словами, определим интеграл $\tau(\epsilon) = \int d\tau$, взятый по области $\epsilon(p, q) \leq \epsilon$. Согласно сказанному выше $\epsilon(p, q)$ есть квадратичная функция l переменных. Введём вместо тех l из величин p, q , от которых зависит энергия $\epsilon(p, q)$, новые переменные $p' = p/\sqrt{\epsilon}$,

$q' = q/\sqrt{\varepsilon}$. Тогда условие $\varepsilon(p, q) \leq \varepsilon$ перейдет в

$$\varepsilon(p', q') \leq 1,$$

а $\int d\tau$ перейдет в $\varepsilon^{l/2} \int d\tau'$. Интеграл $\int d\tau'$ не зависит, очевидно, от ε , так что $\tau = \text{const } \varepsilon^{l/2}$. Отсюда

$$d\tau(\varepsilon) = \text{const } \varepsilon^{\frac{l}{2}-1} d\varepsilon,$$

и распределение вероятностей для энергии

$$d\omega_\varepsilon = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1}} d\varepsilon.$$

Определяя A из условия нормировки, находим:

$$d\omega_\varepsilon = \frac{1}{(kT)^{l/2} \Gamma\left(\frac{l}{2}\right)} e^{-\frac{\varepsilon}{kT} \varepsilon^{\frac{l}{2}-1}} d\varepsilon. \quad (44,3)$$

ЗАДАЧА

Найти теплоёмкость идеального газа в ультрарелятивистском случае (энергия частицы связана с её импульсом посредством $\varepsilon = cp$, c — скорость света).

Решение. Согласно (41,5) имеем:

$$F = -NkT \ln \frac{eV}{N(2\pi h)^3} \int_0^\infty e^{-\frac{cp}{kT}} 4\pi p^2 dp.$$

Производя интегрирование, получим:

$$F = -NkT \ln \frac{AVT^3}{N}$$

(A — постоянная). Отсюда получаем для теплоёмкости значение

$$c_v = 3k,$$

в два раза превышающее теплоёмкость нерелятивистского одноатомного газа.

§ 45. Одноатомный идеальный газ

Полное вычисление свободной энергии (а с нею и остальных термодинамических величин) идеального газа требует конкретного вычисления статистической суммы, стоящей в аргументе логарифма в формуле (42,3)

$$Z = \sum_k e^{-\varepsilon'_k/kT}.$$

Здесь ε'_k представляют собой уровни энергии атома или молекулы

(исключается кинетическая энергия поступательного движения частицы). Если производить суммирование лишь по всем различным уровням энергии, то надо учесть, что уровень может быть вырожденным, и тогда соответствующий член должен войти в сумму по всем состояниям столько раз, какова кратность вырождения. Обозначим последнюю посредством g_k ; в этой связи кратность вырождения уровня часто называют его статистическим весом. Опуская для краткости штрих у ϵ_k , напишем интересующую нас статистическую сумму в виде

$$Z = \sum_k g_k e^{-\epsilon_k/kT}. \quad (45,1)$$

Свободная энергия газа

$$F = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z \right]. \quad (45,2)$$

Переходя к рассмотрению одноатомных газов, сделаем, прежде всего, следующее существенное замечание. По мере повышения температуры в газе увеличивается число атомов, находящихся в возбуждённых состояниях, в том числе и в состояниях непрерывного спектра, соответствующих ионизации атома. При не слишком высоких температурах число ионизированных атомов в газе относительно совершенно ничтожно. Существенно, однако, что газ оказывается практически полностью ионизированным уже при температурах, для которых kT порядка величины энергии ионизации $I_{\text{ион}}$ (а не только при $kT \gg I_{\text{ион}}$ — см. об этом § 102). Поэтому всякий газ имеет смысл рассматривать лишь при температурах, удовлетворяющих условию $kT \ll I_{\text{ион}}$ ¹⁾.

Как известно, атомные термы (отвлекаясь от их тонкой структуры) располагаются таким образом, что расстояние от нормального до первого возбуждённого уровня сравнимо по величине с энергией ионизации. Поэтому при температурах $kT \ll I_{\text{ион}}$ в газе будут практически отсутствовать не только ионизированные, но и возбуждённые атомы, так что можно считать все атомы находящимися в нормальном состоянии.

Рассмотрим, прежде всего, простейший случай атомов, которые в своём нормальном состоянии не обладают ни орбитальным моментом, ни спином ($L = S = 0$); таковы, например, атомы благородных газов. При этом нормальный уровень не вырожден, и статистическая сумма сводится к одному члену: $Z = e^{-\epsilon_0/kT}$. Для одноатомных газов обычно полагают $\epsilon_0 = 0$, т. е. отсчитывают энергию от нормального уровня атома; тогда $Z = 1$. Разлагая логарифм в (45,2) на сумму нескольких членов, мы получим для свободной энергии выражение

¹⁾ Для различных атомов значения температуры $I_{\text{ион}}/k$ лежат между $5 \cdot 10^4^\circ$ (атомы щелочных металлов) и $28 \cdot 10^4^\circ$ (гелий).

типа (43,2) с постоянной теплоёмкостью

$$c_v = \frac{3}{2} k \quad (45,3)$$

и химической постоянной, равной

$$\zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \quad (45,4)$$

Полученное значение теплоёмкости целиком связано с поступательными степенями свободы атома — по $k/2$ на каждую степень свободы; напомним, что поступательное движение частиц газа всегда является квазиклассическим. «Электронные степени свободы» в данных условиях (отсутствие в газе возбуждённых атомов), естественно, вообще не сказываются на термодинамических величинах¹⁾.

Полученные выражения позволяют вывести критерий применимости статистики Больцмана. В этой статистике предполагаются малыми числа

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} \ll 1$$

(см. (37,1)). Достаточно, очевидно, потребовать выполнения условия

$$e^{\frac{\mu}{kT}} \ll 1.$$

Для химического потенциала $\mu = \Phi/N$ имеем из (43,4) со значениями c_v и ζ из (45, 3—4):

$$\mu = kT \ln \left[\frac{P}{(kT)^{3/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right]. \quad (45,5)$$

Поэтому получаем критерий

$$\frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (45,6)$$

Это условие требует при заданной температуре достаточной разрежённости газа. Подстановка численных значений обнаруживает, что

1) «Электронная часть» термодинамических величин, разумеется, ни при каких условиях не может рассматриваться классическим образом. Отметим в этой связи то обстоятельство (по существу молчаливо подразумевавшееся нами уже ранее), что в классической статистике атомы должны рассматриваться как частицы, не обладающие внутренним строением. Невозможность применения к внутриатомным явлениям статистики, основанной на классической механике, лишней раз видна из нелепости, к которой привела бы подстановка в классические формулы распределения энергии взаимодействия электронов с ядром атома. Последняя имеет вид — a/r , где r — расстояние электрона до ядра, a — постоянная. При подстановке мы получили бы в распределении множитель $e^{a/rkT}$, обращающийся при $r = 0$ в бесконечность; это означало бы, что в тепловом равновесии все электроны должны были бы «упасть» на ядро.

фактически для всех атомарных (и молекулярных) газов это условие могло бы нарушиться лишь при таких плотностях, при которых становится существенным взаимодействие частиц, и газ уже всё равно нельзя считать идеальным.

Полезно указать следующее наглядное истолкование полученного критерия. Поскольку большинство атомов обладает энергией порядка kT , а потому импульсом порядка \sqrt{mkT} , то можно сказать, что все атомы занимают в фазовом пространстве объём порядка $V(mkT)^{3/2}$. На этот объём «приходится» $\sim V(mkT)^{3/2}/h^3$ квантовых состояний. В больцмановском случае это число должно быть велико по сравнению с числом N частиц, откуда и получается (45,6).

Наконец, сделаем следующее замечание. Полученные в этом параграфе формулы на первый взгляд находятся в противоречии с теоремой Нернста: ни энтропия, ни теплоёмкость не обращаются в нуль при $T=0$. Надо, однако, иметь, прежде всего, в виду, что в тех условиях, в которых формулируется теорема Нернста, все реальные газы при достаточно низких температурах уже конденсируются. Действительно, теорема Нернста требует обращения в нуль при $T=0$ энтропии тела при заданном значении его объёма. Но при $T \rightarrow 0$ упругость насыщенного пара всех веществ становится сколь угодно малой, так что заданное конечное количество вещества в заданном конечном объёме не может оставаться при $T \rightarrow 0$ газообразным.

Если же рассмотреть принципиально возможную модель газа, состоящего из взаимно отталкивающихся частиц, то хотя такой газ не будет никогда конденсироваться, всё равно при достаточно низких температурах перестанет быть справедливой статистика Больцмана; применение же статистики Ферми или Бозе приводит, как мы увидим ниже, к выражениям, удовлетворяющим теореме Нернста.

§ 46. Одноатомный газ. Влияние электронного момента

Если в нормальном состоянии атома отличен от нуля один из моментов L или S , то нормальный уровень попрежнему не обладает тонкой структурой. Фактически отсутствие тонкой структуры нормального уровня всегда связано с равенством нулю орбитального момента L ; спин же S бывает и отличным от нуля (например, атомы в парах щелочных металлов).

Уровень со спином S вырожден с кратностью $2S + 1$. Всё отличие по сравнению с рассмотренным в предыдущем параграфе случаем заключается лишь в том, что статистическая сумма Z станет равной $2S + 1$ (вместо 1), в результате чего к химической постоянной (45,4) добавится величина¹⁾

$$\zeta_s = \ln(2S + 1). \quad (46,1)$$

1) Выпишем для справок формулу для химического потенциала одноатомного идеального газа со статистическим весом (кратностью вырождения)

Если нормальный терм атома обладает тонкой структурой, то надо иметь в виду, что интервалы этой структуры, вообще говоря, могут быть сравнимыми с kT ; поэтому в статистической сумме должны быть учтены все компоненты тонкой структуры нормального терма.

Как известно, компоненты тонкой структуры отличаются значениями полного момента атома (при одних и тех же орбитальном моменте L и спине S). Обозначим эти уровни, отсчитываемые от наиболее низкого из них, посредством ϵ_J . Каждый уровень с данным J вырожден по направлениям полного момента с кратностью $2J + 1$ ¹⁾. Поэтому статистическая сумма приобретает вид

$$Z = \sum_J (2J + 1) e^{-\epsilon_J/kT}; \quad (46,2)$$

суммирование производится по всем возможным (при данных L и S) значениям J . Для свободной энергии получаем:

$$F = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_J (2J + 1) e^{-\epsilon_J/kT} \right]. \quad (46,3)$$

Это выражение существенно упрощается в двух предельных случаях. Предположим, что температура настолько высока, что kT велико по сравнению со всеми интервалами тонкой структуры:

$$kT \gg \epsilon_J.$$

Тогда можно положить $e^{-\epsilon_J/kT} \cong 1$ и Z становится равным просто полному числу компонент тонкой структуры $(2S + 1)(2L + 1)$. В выражение для свободной энергии войдёт прежняя постоянная теплоёмкость $c_v = 3/2 k$, а к химической постоянной (45,4) добавится величина

$$\zeta_{SL} = \ln(2S + 1)(2L + 1). \quad (46,4)$$

Такие же выражения для термодинамических величин (с другим ζ) получаются и в обратном предельном случае, когда kT мало по срав-

основного состояния g :

$$\mu = kT \ln \left[\frac{P}{g(kT)^{3/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = kT \ln \left[\frac{N}{gV} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right]. \quad (46,1a)$$

Эта формула относится и к бoльцмановскому газу из элементарных частиц; так для электронного газа $g = 2$.

¹⁾ Мы предполагаем, что имеет место так называемый рассель-саундерсовский случай связи в атоме, — см., например, «Квантовая механика», § 67.

нению с интервалами тонкой структуры¹⁾. В этом случае в сумме (46,2) можно опустить все члены за исключением того, в котором $\epsilon_J = 0$ (наиболее низкая компонента тонкой структуры, т. е. нормальный уровень атома). В результате дополнительный по отношению к (45,4) член в химической постоянной окажется равным

$$\zeta_J = \ln(2J + 1), \quad (46,5)$$

где J есть полный момент атома в нормальном состоянии.

Таким образом, при наличии тонкой структуры основного терма атома теплоёмкость газа при достаточно низких и достаточно высоких температурах имеет одинаковое постоянное значение, а в промежутке между ними зависит от температуры, проходя через максимум. Надо, впрочем, иметь в виду, что для тех газов, о которых фактически может здесь идти речь (пары тяжёлых металлов, атомарный кислород и т. п.), существенна лишь область высоких температур, когда теплоёмкость газа уже постоянна.

До сих пор мы полностью отвлекались от возможного существования у атома отличного от нуля ядерного спина i . Как известно, наличие ядерного спина приводит к так называемому сверхтонкому расщеплению атомных уровней. Интервалы этой структуры, однако, настолько ничтожны, что их можно считать малыми по сравнению с kT при всех вообще температурах, при которых газ существует как газ²⁾. Поэтому при вычислении статистической суммы разностями энергий компонент сверхтонкого мультиплетта можно полностью пренебречь и учесть это расщепление только как увеличение кратности вырождения всех уровней (а потому и суммы Z) в $2i + 1$ раз. Соответственно, в свободной энергии появится дополнительный «ядерный» член

$$F_{\text{яд}} = -NkT \ln(2i + 1). \quad (46,6)$$

Этот член не меняет теплоёмкости газа (соответствующая энергия $E_{\text{яд}} = 0$) и сводится лишь к изменению энтропии на $S_{\text{яд}} = Nk \ln(2i + 1)$, т. е. химической постоянной на $\zeta_{\text{яд}} = \ln(2i + 1)$.

Ввиду крайней слабости взаимодействия ядерного спина с электронной оболочкой «ядерная» часть термодинамических величин обычно не играет никакой роли в различных тепловых процессах, выпадая вовсе из уравнений. Поэтому мы будем, как это обычно принято, опускать эти члены; другими словами, условимся отсчитывать энтропию не от нуля, а от значения $S_{\text{яд}}$, обусловленного ядерными спинами.

1) Для примера укажем, что величины ϵ_J/k для компонент триплетного нормального терма атома кислорода равны 230 и 320°, для компонент квинтетного нормального терма атома железа они имеют значения от 600 до 1400°, для дублетного нормального терма атома хлора — 1300°.

2) Температуры, соответствующие интервалам сверхтонкой структуры различных атомов, лежат в пределах от 0,1 до 1,5°.

§ 47. Двухатомный газ с молекулами из различных атомов.
Вращение молекул

Переходя к вычислению термодинамических величин двухатомного газа, прежде всего, укажем, что подобно тому, как одноатомные газы имеет смысл рассматривать лишь при температурах kT , малых по сравнению с энергией ионизации, двухатомный газ можно рассматривать как таковой лишь при условии малости kT по сравнению с энергией диссоциации молекулы¹⁾. Это обстоятельство в свою очередь приводит к тому, что в статистической сумме надо учитывать лишь нормальный электронный терм молекулы.

Мы начнём с изучения наиболее важного случая, когда в своём нормальном электронном состоянии молекула газа не имеет ни спина, ни орбитального момента вращения относительно оси ($S = 0, \Lambda = 0$); такой электронный терм не обладает, конечно, тонкой структурой. Кроме того, следует различать случаи молекул, составленных из различных атомов (в том числе различных изотопов одного и того же элемента), и молекул, состоящих из одинаковых атомов, ибо последний случай обладает некоторыми специфическими особенностями. В этом параграфе мы будем считать, что молекула состоит из различных атомов.

Как известно, уровень энергии двухатомной молекулы складывается в известном приближении из трёх независимых частей — электронной энергии (в которую включают также и энергию кулонового взаимодействия ядер в их равновесном положении и которую мы будем отсчитывать от суммы энергий разведённых атомов), вращательной энергии и энергии колебаний ядер внутри молекулы. Для синглетного электронного терма эти уровни могут быть написаны в виде²⁾

$$\epsilon_{vK} = \epsilon_0 + h\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2}{2I} K(K+1). \quad (47,1)$$

Здесь ϵ_0 — электронная энергия, $h\omega$ — колебательный квант, v — колебательное квантовое число, K — вращательное квантовое число (момент вращения молекулы), $I = m' r_0^2$ — момент инерции молекулы ($m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведённая масса обоих атомов, r_0 — равновесное значение расстояния между ядрами).

При подстановке выражения (47,1) в статистическую сумму последняя распадается, очевидно, на три независимых множителя:

$$Z = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}}, \quad (47,2)$$

1) Укажем для примера температуры $I_{\text{диоо}}/h$ для некоторых двухатомных молекул: H_2 : 52 000°; N_2 : 85 000°; O_2 : 59 000°; Cl_2 : 29 000°; NO : 61 000°; CO : 98 000°.

2) См., например, «Квантовая механика», § 79, формула (79,8).

где «вращательная» и «колебательная» суммы определяются как

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2kT} K(K+1)}, \quad (47,3)$$

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT} (\nu+1/2)}, \quad (47,4)$$

причём множитель $2K+1$ в $Z_{\text{вр}}$ учитывает вырождение вращательных уровней по направлениям момента K . Соответственно, свободная энергия представится в виде суммы трёх частей:

$$F = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + F_{\text{вр}} + F_{\text{кол}} + N\epsilon_0 \quad (47,5)$$

($m = m_1 + m_2$ — масса молекулы). Первый член можно назвать «поступательной» частью $F_{\text{пос}}$ (поскольку он связан со степенями свободы поступательного движения молекул), а

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln Z_{\text{вр}}, \quad F_{\text{кол}} = -NkT \ln Z_{\text{кол}} \quad (47,6)$$

— «вращательной» и «колебательной» частями. Поступательная часть всегда выражается формулой типа (43,2) с постоянной теплоёмкостью $c_{\text{пос}} = \frac{3}{2}k$ и химической постоянной

$$\zeta_{\text{пос}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \quad (47,7)$$

Полная теплоёмкость газа запишется в виде суммы нескольких членов:

$$c_p = c_{\text{пос}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}}, \quad c_p = c_{\text{пос}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}} + k, \quad (47,8)$$

каждый из которых связан с тепловым возбуждением соответственно поступательного движения молекулы, её вращения и колебаний атомов внутри молекулы.

Займёмся вычислением вращательной части свободной энергии. Если температура настолько высока, что

$$kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$$

(«вращательный квант» $\hbar^2/2I$ мал по сравнению с kT)¹⁾, то в сумме (47,3) основную роль играют члены с большими K . Но при больших значениях K вращение молекулы квазиклассично. Поэтому

1) Фактически это условие всегда выполняется для всех газов, за исключением обоих изотопов водорода. Для примера укажем значения $\hbar^2/2kI$ для некоторых молекул: H_2 : 85,4°; D_2 : 43°; HD : 64°; N_2 : 2,9°; O_2 : 2,1°; Cl_2 : 0,36°; NO : 2,4°; HCl : 15,2°.

в этом случае статистическая сумма $Z_{\text{вр}}$ может быть заменена соответствующим классическим интегралом:

$$Z_{\text{вр}} = \int e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{M})}{kT}} d\tau_{\text{вр}}, \quad (47,9)$$

где $\varepsilon(\mathbf{M})$ — классическое выражение кинетической энергии вращения как функции момента вращения \mathbf{M} . Вводя связанную с молекулой вращающуюся систему координат ξ, η, ζ с осью ζ вдоль оси молекулы и имея в виду, что двухатомная молекула обладает двумя вращательными степенями свободы, а момент вращения линейной механической системы перпендикулярен к её оси, пишем:

$$\varepsilon(M) = \frac{1}{2I}(M_{\xi}^2 + M_{\eta}^2).$$

Элемент $d\tau_{\text{вр}}$ есть делённое на $(2\pi\hbar)^2$ произведение дифференциалов $dM_{\xi}dM_{\eta}$ и дифференциалов соответствующих M_{ξ}, M_{η} «обобщённых координат», т. е. бесконечно малых углов поворота вокруг осей ξ и η : $d\varphi_{\xi}d\varphi_{\eta}$ ¹⁾. Но произведение двух бесконечно малых углов поворота вокруг осей ξ и η есть не что иное, как элемент телесного угла $d\omega_{\zeta}$ для направления третьей оси ζ ; интегрирование по телесному углу даст 4π . Таким образом, имеем²⁾:

$$Z_{\text{вр}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \exp\left[-\frac{1}{2kTI}(M_{\xi}^2 + M_{\eta}^2)\right] dM_{\xi} dM_{\eta} = \frac{2kI}{\hbar^2} T.$$

Отсюда свободная энергия

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln kT - NkT \ln \frac{2I}{\hbar^2}. \quad (47,10)$$

Таким образом, при рассматриваемых не слишком низких температурах вращательная часть теплоёмкости оказывается постоянной и равной $c_{\text{вр}} = k$ в соответствии с общими результатами классического рассмотрения в § 44 (по $k/2$ на каждую вращательную степень свободы). Вращательная часть химической постоянной равна $\zeta_{\text{вр}} = \ln(2I/\hbar^2)$. Мы увидим ниже, что существует значительная

1) Необходимо иметь в виду, что такой способ написания в известном смысле условен, так как $d\varphi_{\xi}$ и $d\varphi_{\eta}$ не являются полными дифференциалами какой бы то ни было функции положения осей.

2) Это значение $Z_{\text{вр}}$ можно получить также и иным способом: считая числа K в сумме (47,3) большими и заменяя суммирование интегрированием по K , найдём:

$$Z_{\text{вр}} \cong \int_0^{\infty} 2Ke^{-\frac{K^2\hbar^2}{2IkT}} dK = \frac{2kTI}{\hbar^2}.$$

область температур, в которой выполнено условие $kT \gg h^2/2I$ и в то же время колебательная часть свободной энергии, а с нею и колебательная часть теплоёмкости отсутствуют. В этой области теплоёмкость двухатомного газа равна $c_v = c_{\text{поо}} + c_{\text{вр}}$, т. е.

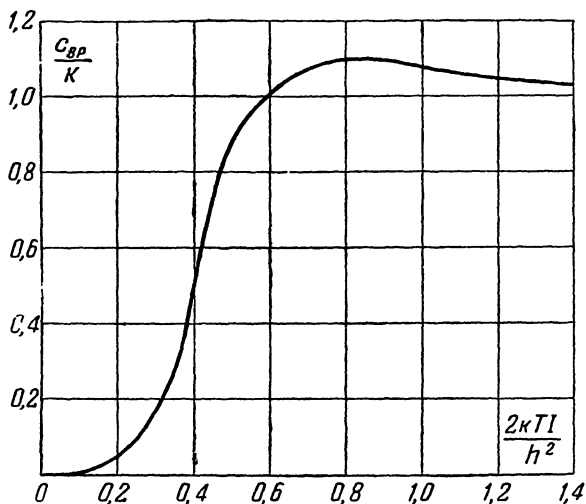


Рис. 3.

а химическая постоянная $\zeta = \zeta_{\text{поо}} + \zeta_{\text{вр}}$

$$\left. \begin{aligned} c_v &= \frac{5}{2} k, \\ c_p &= \frac{7}{2} k, \end{aligned} \right\} (47,11)$$

а химическая постоянная $\zeta = \zeta_{\text{поо}} + \zeta_{\text{вр}}$

$$\zeta = \ln \left[\frac{2I}{h^2} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. (47,12)$$

В обратном предельном случае низки х температур

$$kT \ll h^2/2I$$

достаточно сохранить два первых члена суммы:

$$Z_{\text{вр}} = 1 + 3e^{-\frac{h^2}{IkT}},$$

и для свободной энергии получим в том же приближении:

$$F_{\text{вр}} = -3NkTe^{-\frac{h^2}{IkT}}. (47,13)$$

Отсюда энтропия

$$S_{\text{вр}} = \frac{3Nh^2}{IT} e^{-\frac{h^2}{IkT}} \left(1 + \frac{IkT}{h^2} \right) (47,14)$$

и теплоёмкость

$$c_{\text{вр}} = 3Nk \left(\frac{h^2}{IkT} \right)^2 e^{-\frac{h^2}{IkT}}. (47,15)$$

Таким образом, вращательные энтропия и теплоёмкость газа при $T \rightarrow 0$ обращаются в нуль в основном по экспоненциальному закону. При низких температурах, следовательно, двухатомный газ ведёт себя как одноатомный; как его теплоёмкость, так и химическая постоянная имеют те же значения, которые имел бы одноатомный газ с частицами массы m .

В общем случае произвольных температур сумма $Z_{\text{вр}}$ должна вычисляться численно. На рис. 3 приведён график $c_{\text{вр}}/k$ как функции от $2kT/h^2$. Вращательная теплоёмкость имеет максимум, равный 1,1 k при $kT = 0,81 (h^2/2I)$, после чего асимптотически приближается к классическому значению k ¹).

§ 48. Двухатомный газ с молекулами из одинаковых атомов. Вращение молекул

Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, обладают специфическими особенностями, что приводит к необходимости изменить некоторые из полученных в предыдущем параграфе формул.

Прежде всего остановимся на предельном случае высоких температур, допускающем классическое рассмотрение. Благодаря тому, что оба ядра одинаковы, два взаимно противоположных положения оси молекулы (отличающиеся просто перестановкой ядер) соответствуют теперь одному и тому же физическому состоянию молекулы. Поэтому классический статистический интеграл (47,9) должен быть разделён на 2. Это обстоятельство приведёт к изменению химической постоянной, которая становится равной

$$\zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{I}{h^2}; \quad (48,1)$$

соответственно исчезнет множитель 2 и в аргументе логарифма в сумме $\zeta_{\text{пос}} + \zeta_{\text{вр}}$ (47,12).

Более существенные изменения должны быть внесены при температурах, требующих квантового рассмотрения. Поскольку фактически весь вопрос имеет интерес лишь в применении к обоим изотопам водорода (H_2 и D_2), то ниже мы будем иметь в виду именно эти газы. Как известно²), требование квантовомеханической симметрии в ядрах приводит к тому, что у электронного термина $^1 \sum_g^+$ (нормальный терм молекулы водорода) вращательные уровни с чётными и нечётными значениями K обладают различными ядерными кратностями вырождения: уровни с чётными (нечётными) K осуществляются лишь при чётном (нечётном) суммарном спине обоих ядер и имеют относительные кратности вырождения:

$$g_g = \frac{i}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i+1}{2i+1}$$

¹) Можно получить асимптотическое разложение термодинамических величин при больших значениях $2kT/h^2$. Для теплоёмкости первые два члена разложения равны

$$\frac{c_{\text{вр}}}{k} = 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{h^2}{2kT} \right)^2.$$

Надо, однако, иметь в виду, что это разложение даёт плохое приближение к функции $c_{\text{вр}}(T)$.

²) См., например, «Квантовая механика», § 83.

при полуцелом спине i ядер, или

$$g_g = \frac{i+1}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i}{2i+1}$$

при целом i . Для водорода принята терминология, согласно которой молекулы, находящиеся в состояниях с бóльшим ядерным статистическим весом, называют молекулами ортоводорода, а в состояниях с меньшим весом — молекулами параводорода. Таким образом, для молекул H_2 и D_2 имеем следующие значения статистических весов:

$$H_2 (i = 1/2) \begin{cases} \text{орто } g_u = 3/4, \\ \text{пара } g_g = 1/4, \end{cases} \quad D_2 (i = 1) \begin{cases} \text{орто } g_g = 2/3, \\ \text{пара } g_u = 1/3. \end{cases}$$

Индекс g указывает, что молекула обладает чётным полным ядерным спином (0 для H_2 ; 0,2 для D_2) и чётными вращательными моментами K ; индекс u указывает на нечётные полные ядерные спины (1 для H_2 и D_2) и нечётные значения K .

В то время как у молекул с различными ядрами ядерные кратности вырождения у всех вращательных уровней одинаковы, и потому учёт этого вырождения привёл бы лишь к не интересующему нас изменению химической постоянной, здесь оно приводит к изменению самого вида статистической суммы, которую надо теперь писать следующим образом ¹⁾:

$$Z_{\text{вр}} = g_g Z_g + g_u Z_u, \quad (48,2)$$

где

$$Z_g = \sum_{K=0, 2, \dots} (2K+1) e^{-\frac{h^2}{2IkT} K(K+1)},$$

$$Z_u = \sum_{K=1, 3, \dots} (2K+1) e^{-\frac{h^2}{2IkT} K(K+1)}. \quad (48,3)$$

Соответствующим образом изменится свободная энергия

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln (g_g Z_g + g_u Z_u) \quad (48,4)$$

и остальные термодинамические величины. При высоких температурах

$$Z_g \cong Z_u \cong \frac{1}{2} Z_{\text{вр}} = \frac{kT}{h^2},$$

так что для свободной энергии получается, как и следовало, прежнее классическое выражение.

¹⁾ Принятая нами нормировка ядерных статистических весов (такая, что $g_g + g_u = 1$) означает, что мы отсчитываем энтропию от значения $k \ln (2i+1)^2$ в соответствии с принятым в конце § 46 условием.

При $T \rightarrow 0$ сумма Z_g стремится к единице, а Z_u стремится экспоненциально к нулю; при низких температурах, следовательно, газ будет вести себя как одноатомный (теплоёмкость $c_{вр} = 0$), к химической постоянной которого надо только добавить «ядерную часть», равную $\zeta_{яд} = \ln g_g$.

Написанные формулы относятся, разумеется, к газу, находящемуся в полном тепловом равновесии. В таком газе отношение чисел молекул пара- и ортоводорода есть определённая функция температуры, равная согласно распределению Больцмана

$$\left. \begin{aligned} x_{H_2} &= \frac{N_{орто H_2}}{N_{пара H_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g}, \\ \frac{1}{x_{D_2}} &= \frac{N_{орто D_2}}{N_{пара D_2}} = \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u}. \end{aligned} \right\} \quad (48,5)$$

При изменении температуры от 0 до ∞ отношение x_{H_2} меняется, от 0 до 3, а x_{D_2} — от 0 до $1/2$ (при $T=0$ все молекулы, конечно находятся в состоянии с наименьшим K , $K=0$, что соответствует чистому пара- H_2 или орто- D_2).

Необходимо, однако, иметь в виду, что вероятность изменения суммарного ядерного спина при столкновениях молекул очень мала. Поэтому молекулы орто- и параводорода ведут себя практически как различные модификации водорода, не переходящие¹⁾ друг в друга. В результате на практике приходится иметь дело не с равновесным газом, а с неравновесной смесью орто- и парамодификаций, относительные количества которых имеют заданное постоянное значение²⁾. Свободная энергия такой смеси равна сумме свободных энергий обеих компонент.

В частности, при $x = \infty$ (чистый орто- H_2 или пара- D_2) имеем:

$$F_{вр} = -NkT \ln g_u Z_u.$$

При низких температурах ($h^2/2IkT \gg 1$) в Z_u можно сохранить лишь первый член суммы, так что будет $Z_u = 3e^{-h^2/4IkT}$ и свободная энергия

$$F_{вр} = N \frac{h^2}{I} - NkT \ln 3g_u.$$

Это значит, что газ будет вести себя как одноатомный ($c_{вр} = 0$), причём в химической постоянной появится дополнительный член $\ln 3g_u$, а в энергии — постоянный член $\frac{Nh^2}{I}$, соответствующий вращательной энергии всех молекул с $K=1$.

¹⁾ В отсутствии специальных катализаторов.

²⁾ Для обычного газа, находившегося длительное время при комнатной температуре, это отношение равно $x_{H_2} = 3$, $x_{D_2} = 1/2$.

§ 49. Двухатомный газ. Колебания атомов

Колебательная часть термодинамических величин газа становится существенной при значительно более высоких температурах, чем вращательная, потому что интервалы колебательной структуры термов велики по сравнению с интервалами вращательной структуры¹⁾.

Мы будем считать, однако, температуру большой лишь настолько, чтобы были возбуждены в основном не слишком высокие колебательные уровни. Тогда колебания являются малыми (а потому и гармоническими), и уровни энергии определяются обычным выражением $\hbar\omega(v + 1/2)$, использованным в (47,4).

Вычисление колебательной статистической суммы $Z_{\text{кол}}$ (47,4) производится элементарно. Вследствие очень быстрой сходимости ряда суммирование можно формально распространить до $v = \infty$. Условимся отсчитывать энергию молекулы от наиболее низкого ($v = 0$) колебательного уровня (т. е. включаем $\hbar\omega/2$ в постоянную ϵ_0 в (47,1)).

Тогда имеем:

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}v} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}},$$

откуда свободная энергия

$$F_{\text{кол}} = NkT \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}), \quad (49,1)$$

энтропия

$$S_{\text{кол}} = -Nk \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) + \frac{N\hbar\omega}{T(e^{\hbar\omega/kT} - 1)}, \quad (49,2)$$

энергия

$$E_{\text{кол}} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (49,3)$$

и теплоёмкость

$$c_{\text{кол}} = k \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}. \quad (49,4)$$

На рис. 4 изображён график зависимости $c_{\text{кол}}/k$ от $kT/\hbar\omega$.

При низких температурах ($\hbar\omega \gg kT$) все эти величины стремятся экспоненциально к нулю:

$$F_{\text{кол}} = -NkTe^{-\frac{\hbar\omega}{kT}},$$

$$c_{\text{кол}} = k \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}. \quad (49,5)$$

¹⁾ Для примера укажем значения $\hbar\omega/k$ для некоторых двухатомных газов: H_2 : 6100°; N_2 : 3340°; O_2 : 2230°; NO : 2690°; HCl : 4140°.

При высоких же температурах ($\hbar\omega \ll kT$) имеем:

$$F_{\text{кол}} = -NkT \ln kT + NkT \ln \hbar\omega - N \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (49,6)$$

чему соответствует постоянная теплоёмкость $c_{\text{кол}} = k^1$) и химическая постоянная $\zeta_{\text{кол}} = -\ln \hbar\omega$. Складывая со значениями (47,11), (47,12),

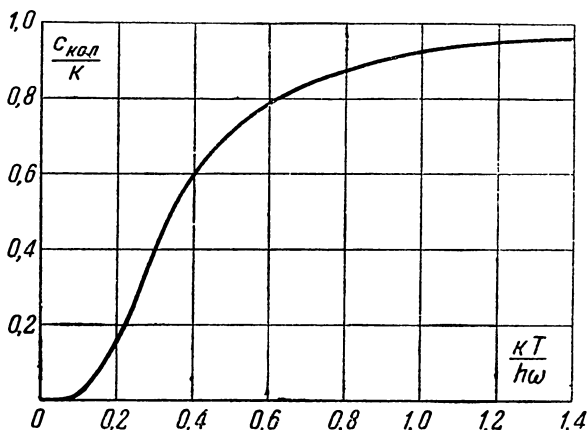


Рис. 4.

найдем, что при температурах $kT \gg \hbar\omega$ полная теплоёмкость двухатомного газа равна²⁾

$$c_v = \frac{7}{2} k, \quad c_p = \frac{9}{2} k, \quad (49,7)$$

а химическая постоянная

$$\zeta = \ln \left[\frac{(2) I \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2}}{\omega \hbar^6} \right]. \quad (49,8)$$

В этой формуле для молекул из одинаковых атомов множитель (2) должен быть опущен. Первые два члена разложения $E_{\text{кол}}$ равны

$$E_{\text{кол}} = NkT - \frac{1}{2} N\hbar\omega. \quad (49,9)$$

Появление здесь постоянного члена $-\frac{1}{2} N\hbar\omega$ связано с тем, что мы отсчитываем энергию от низшего квантового уровня (т. е. от энергии «нулевых колебаний»), между тем как классическая энергия должна была бы отсчитываться от минимума потенциальной энергии.

¹⁾ Снова в соответствии с классическими результатами § 44.

²⁾ Как видно из рис. 4, $c_{\text{кол}}$ в действительности приближается к своему предельному значению k уже при $kT \cong \hbar\omega$ (так, при $kT/\hbar\omega = 1$ $c_{\text{кол}} = 0,93k$). Практическое условие применимости классических выражений можно написать как $kT \gg \hbar\omega/3$.

Выражение (49,6) для свободной энергии можно, конечно, получить и классическим путём, поскольку при $kT \gg h\omega$ существенны большие квантовые числа ν , для которых движение квазиклассично. Классическая энергия малых колебаний с частотой ω имеет вид

$$\epsilon_{\text{кол}}(p, q) = \frac{p^2}{2m'} + \frac{m'\omega^2 q^2}{2}$$

(m' — приведённая масса). Интегрирование с этим выражением для ϵ даст для статистического интеграла значение

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi h} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\epsilon_{\text{кол}}}{kT}} dp dq = \frac{kT}{h\omega}, \quad (49.10)$$

соответствующее (49,6)¹⁾ (ввиду быстрой сходимости интеграла интегрирование по dq можно вести в пределах от $-\infty$ до $+\infty$).

При достаточно высоких температурах, когда возбуждены колебания с большими ν , могут стать существенными эффекты ангармоничности колебаний и взаимодействия колебаний с вращением молекулы (эти эффекты, принципиально, одного порядка). Благодаря тому, что ν велико, соответствующая поправка к термодинамическим величинам может быть определена классическим путём.

Рассмотрим молекулу как механическую систему двух частиц, взаимодействующих по закону $U(r)$, в системе координат, в которой покоится их центр инерции. Энергия (функция Гамильтона), описывающая классически точным образом вращение и колебание системы, есть сумма кинетической энергии (как энергии частицы с приведённой массой m') и потенциальной энергии $U(r)$. Статистический интеграл после интегрирования по импульсам сводится к интегралу по координатам:

$$\int e^{-\frac{U(r)}{kT}} dV,$$

а после интегрирования по углам (в сферических координатах) остаётся интеграл

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{U(r)}{kT}} r^2 dr.$$

Приближение, соответствующее независимым гармоническим колебаниям и вращению молекулы, получается, если положить $U(r) = U_0 + \frac{1}{2}m'\omega^2(r-r_0)^2$, и при интегрировании заменить медленно меняющийся множитель r^2 на r_0^2 , где r_0 — равновесное расстояние между

¹⁾ Это же значение получается путём замены суммирования по ν интегрированием по $d\nu$.

обеими частицами $U_0 = U(r_0)$. Чтобы учесть ангармоничность колебаний и их взаимодействие с вращением, пишем теперь

$$U(r) = U_0 + \frac{m' \omega^2 r_0^2}{2} (\xi^2 - \alpha \xi^3 + \beta \xi^4) \quad (49,11)$$

($\xi = \frac{r}{r_0} - 1$, α и β — постоянные¹⁾) и затем разлагаем всё подинтегральное выражение, выделив из него множитель

$$\exp \left\{ - \left(U_0 + \frac{1}{2} m' \omega^2 r_0^2 \xi^2 \right) / kT \right\},$$

по степеням ξ . В разложении надо сохранить члены, дающие после интегрирования лишь первую после основной степень температуры; интегрирование по $d\xi$ производится в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Нулевой член разложения даёт обычное значение статистического интеграла, а все остальные — искомую поправку. Опуская промежуточные вычисления, приведём окончательный результат для поправки к свободной энергии:

$$F_{\text{анг}} = -N(kT)^2 \frac{1}{2I\omega^2} \left[1 + 3\alpha - \frac{3}{2}\beta + \frac{15}{8}\alpha^2 \right]. \quad (49,12)$$

Таким образом, эффекты ангармоничности колебаний (и их взаимодействия с вращением) приводят к поправке в свободной энергии, пропорциональной квадрату температуры. Соответственно, к теплоёмкости прибавляется член, пропорциональный первой степени температуры.

§ 50. Двухатомный газ. Влияние электронного момента

Некоторые (правда, весьма немногочисленные) молекулы обладают в своём нормальном электронном состоянии отличным от нуля орбитальным моментом или спином.

Существование отличного от нуля орбитального момента Δ приводит, как известно, к двукратному вырождению электронного терма, соответственно двум возможным направлениям этого момента относительно оси молекулы²⁾. Это обстоятельство отразится на термодинамических величинах газа в том отношении, что благодаря удвоению статистической суммы к химической постоянной добавится величина

$$\zeta_{\Delta} = \ln 2. \quad (50,1)$$

Наличие не равного нулю спина S приводит к расщеплению на $2S + 1$ термов; интервалы этой тонкой структуры, однако, на-

¹⁾ Эти постоянные могут быть выражены через спектроскопические константы молекулы (см. «Квантовая механика», § 79).

²⁾ Строго говоря, происходит расщепление терма на два уровня (так называемое Δ -удвоение), расстояние между которыми, однако, настолько ничтожно, что им можно здесь полностью пренебречь.

столько ничтожны (при $\Delta = 0$), что при вычислении термодинамических величин ими можно всегда пренебречь. Наличие спина приводит лишь к увеличению кратности вырождения всех уровней в $(2S + 1)$ раз, соответственно чему к химической постоянной добавится величина

$$\zeta_S = \ln(2S + 1). \quad (50,2)$$

Особого рассмотрения требует тонкая структура, возникающая при $S \neq 0$, $\Delta \neq 0$. Интервалы тонкой структуры при этом могут достигать значений, делающих необходимым их учёт при вычислении термодинамических величин. Выведем формулы для случая дублетного электронного термина¹⁾. Каждая компонента электронного дублета имеет свою колебательную и вращательную структуру, параметры которой для обеих компонент можно считать одинаковыми. Поэтому в статистической сумме (47,2) появится ещё один множитель:

$$Z_{эл} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T},$$

где g_0 , g_1 — кратности вырождения компонент дублета, Δ — расстояние между ними, измеренное в градусах. К свободной энергии соответственно прибавится «электронная» часть, равная

$$F_{эл} = -NkT \ln(g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}). \quad (50,3)$$

Выпишем также «электронную» теплоёмкость, которая должна быть добавлена к остальным частям теплоёмкости:

$$c_{эл} = k \frac{(\Delta/T)^2}{\left[1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\Delta/T}\right] \left[1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta/T}\right]}. \quad (50,4)$$

В обоих пределах $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$ $c_{эл}$, естественно, обращается в нуль, а при некоторой температуре $T \sim \Delta$ имеет максимум.

ЗАДАЧА

Определить поправку к свободной энергии кислорода, обусловленную первым возбуждённым электронным термом молекулы O_2 (см. сноску). Температура велика по сравнению с колебательным квантом, но мала по сравнению с расстоянием Δ между нормальным термом ${}^3\Sigma$ и возбуждённым ${}^1\Delta$.

¹⁾ Такой случай осуществляется у NO; нормальный электронный терм молекулы NO есть дублет $\Pi_{1/2, 3/2}$ с шириной, равной (в градусах) $\Delta = 178^\circ$. Обе компоненты дублета двукратно вырождены.

Своеобразный случай имеет место у кислорода. Нормальный электронный терм молекулы O_2 есть очень узкий триплет ${}^3\Sigma$, шириной которого можно пренебречь. Но по случайным причинам следующий (возбуждённый) терм ${}^1\Delta$ (двукратно вырожденный) находится на сравнительно близком расстоянии $\Delta = 11,300^\circ$ и при высоких температурах может возбуждаться, что оказывает влияние на термодинамические величины.

Решение. Статистическая сумма

$$Z = 3 \cdot \frac{kT}{h\omega} \cdot \frac{kTl}{h^2} + 2e^{-\frac{\Delta}{T}} \cdot \frac{kT}{h\omega'} \cdot \frac{kTl'}{h^2},$$

где первый и второй члены представляют собой статистические суммы для основного и возбуждённого термов, каждая из которых есть произведение электронного, колебательного и вращательного множителей. Поэтому искома поправка к свободной энергии

$$F_{\Delta} = -NkT \ln \left(1 + \frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0'^2} e^{-\frac{\Delta}{T}} \right) \cong -NkT \frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0'^2} e^{-\frac{\Delta}{T}},$$

где ω , r_0 и ω' , r_0' — частоты и равновесные расстояния между ядрами в нормальном и возбуждённом электронных состояниях.

§ 51. Многоатомный газ

Свободную энергию многоатомного газа, как и двухатомного, можно представить в виде суммы трёх частей — поступательной, вращательной и колебательной. Поступательная часть попрежнему характеризуется теплоёмкостью и химической постоянной, равными

$$c_{\text{пос}} = \frac{3}{2} k, \quad \zeta_{\text{пос}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi h^2}. \quad (51,1)$$

Благодаря большой величине моментов инерции многоатомных молекул (и соответственно малости их вращательных квантов) их вращение можно всегда рассматривать классически¹⁾. Многоатомная молекула обладает тремя вращательными степенями свободы и тремя в общем случае различными главными моментами инерции I_1 , I_2 , I_3 ; поэтому её кинетическая энергия вращения есть

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{M_{\xi}^2}{2I_1} + \frac{M_{\eta}^2}{2I_2} + \frac{M_{\zeta}^2}{2I_3}, \quad (51,2)$$

где ξ , η , ζ — координаты вращающейся системы, оси которой совпадают с главными осями инерции молекулы (мы оставляем пока в стороне особый случай молекул, составленных из атомов, расположенных на одной прямой). Это выражение должно быть подставлено в статистический интеграл

$$Z_{\text{вр}} = \int' e^{-\frac{\epsilon_{\text{вр}}}{kT}} d\tau_{\text{вр}}, \quad (51,3)$$

где

$$d\tau_{\text{вр}} = \frac{1}{(2\pi h)^3} dM_{\xi} dM_{\eta} dM_{\zeta} d\varphi_{\xi} d\varphi_{\eta} d\varphi_{\zeta},$$

1) Эффекты квантования вращения могли бы наблюдаться лишь у метана CH_4 , где они должны появиться при температурах около 50°K (см. задачу к этому параграфу).

а штрих у интеграла означает, как обычно, что интегрирование должно производиться лишь по тем ориентациям молекулы, которые физически отличны друг от друга.

Если молекула обладает какими-либо осями симметрии, то повороты вокруг этих осей совмещают молекулу саму с собой и сводятся к перестановке одинаковых атомов. Ясно, что число физически неразличимых ориентаций молекулы равно числу допускаемых ею различных поворотов вокруг осей симметрии (включая тождественное преобразование — поворот на 360°). Обозначив это число посредством σ^1), мы можем производить интегрирование в (51,3) просто по всем ориентациям, одновременно разделив всё выражение на σ .

В произведении $d\varphi_\xi d\varphi_\eta d\varphi_\zeta$ трёх бесконечно малых углов поворота можно рассматривать $d\varphi_\xi d\varphi_\eta$ как элемент $d\omega_\zeta$ телесного угла для направлений оси ζ . Интегрирование по $d\omega_\zeta$ производится независимо от интегрирования по поворотам $d\varphi_\zeta$ вокруг самой оси ζ и даёт 4π . После этого интегрирование по $d\varphi_\zeta$ даёт ещё 2π . Интегрируя также и по $dM_\xi dM_\eta dM_\zeta$ (в пределах от $-\infty$ до $+\infty$), найдём в результате:

$$Z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma (2\pi\hbar)^3} (2\pi kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} = \frac{(2kT)^{3/2} (\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}.$$

Отсюда свободная энергия

$$F = -\frac{3}{2} NkT \ln kT - NkT \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}. \quad (51,4)$$

Таким образом, для вращательной теплоёмкости имеем в соответствии с § 44:

$$c_{\text{вр}} = \frac{3}{2} k, \quad (51,5)$$

а химическая постоянная равна

$$\zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}. \quad (51,6)$$

Если все атомы в молекуле расположены на одной прямой (линейная молекула), то она обладает, как и двухатомная молекула, всего двумя вращательными степенями свободы и одним моментом инерции I . Вращательные теплоёмкость и химическая постоянная равны, как и у двухатомного газа;

$$c_{\text{вр}} = k, \quad \zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{2I}{\sigma \hbar^2}, \quad (51,7)$$

где $\sigma = 1$ для несимметричной молекулы (например, NNO) и $\sigma = 2$ для молекулы, симметричной относительно своей середины (например, OCO).

¹⁾ Так, у H_2O (равнобедренный треугольник) $\sigma = 2$; у NH_3 (треугольная правильная пирамида) $\sigma = 3$; у CH_4 (тетраэдр) $\sigma = 12$; у C_6H_6 (правильный шестиугольник) $\sigma = 12$.

Колебательная часть свободной энергии многоатомного газа вычисляется аналогично тому, как это было сделано нами для двухатомного газа. Разница заключается в том, что многоатомная молекула обладает не одной, а несколькими колебательными степенями свободы. Именно, n -атомная (нелинейная) молекула обладает, очевидно, $r_{\text{кол}} = 3n - 6$ колебательными степенями свободы; для линейной же n -атомной молекулы $r_{\text{кол}} = 3n - 5$ (см. § 44). Число колебательных степеней свободы определяет число так называемых нормальных колебаний молекулы, каждому из которых соответствует своя частота ω_α (индекс α нумерует нормальные колебания). Надо иметь в виду, что некоторые из частот ω_α могут совпадать друг с другом; в таких случаях говорят о кратной частоте.

В гармоническом приближении, когда мы считаем колебания малыми (только такие температуры мы и рассматриваем), все нормальные колебания независимы, и колебательная энергия есть сумма энергий каждого колебания в отдельности. Поэтому колебательная статистическая сумма распадается на произведение статистических сумм отдельных колебаний, а для свободной энергии $F_{\text{кол}}$ получается сумма выражений типа (49,1)

$$F_{\text{кол}} = NkT \sum_{\alpha} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\omega_{\alpha}}{kT}} \right). \quad (51,8)$$

В эту сумму каждая частота входит в числе раз, равном её кратности. Такого же рода суммы получаются соответственно для колебательных частей других термодинамических величин.

Каждое из нормальных колебаний даёт в своём классическом предельном случае ($kT \gg h\omega_{\alpha}$) вклад в теплоёмкость, равный $c_{\text{кол}}^{(\alpha)} = k$; при kT , большем наибольшего из $h\omega_{\alpha}$, получилось бы

$$c_{\text{кол}} = r_{\text{кол}}k. \quad (51,9)$$

Фактически, однако, этот предел не достигается, так как многоатомные молекулы обычно распадаются при значительно более низких температурах.

Различные частоты ω_{α} многоатомной молекулы разбросаны обычно в очень широком интервале значений. По мере повышения температуры постепенно «включаются» в теплоёмкость различные нормальные колебания. Это обстоятельство приводит к тому, что теплоёмкость многоатомных газов в довольно широких интервалах температуры часто можно считать примерно постоянной.

Упомянем о возможности своеобразного перехода колебаний во вращение, пример которого представляет молекула этана C_2H_6 . Эта молекула построена из двух групп CH_3 , находящихся на определённом расстоянии друг от друга и определённым образом взаимно ориентированных. Одно из нормальных колебаний молекулы представляет собой «крутильное колебание», при котором одна из групп CH_3 поворачи-

вается относительно другой. При увеличении энергии колебаний их амплитуда растёт и в конце концов, при достаточно высоких температурах, колебания переходят в свободное вращение. В результате вклад этой степени свободы в теплоёмкость, достигающий при полном возбуждении колебаний примерно величины k , при дальнейшем повышении температуры начинает падать, асимптотически приближаясь к характерному для вращения значению $k/2$.

Наконец, укажем, что если молекула обладает отличным от нуля спином S (например, молекулы NO_2 , ClO_2), то к химической постоянной добавляется величина

$$\zeta_S = \ln(2S + 1). \quad (51,10)$$

ЗАДАЧА

Определить вращательную статистическую сумму для метана при низких температурах.

Решение. Как уже было указано в примечании на стр. 171, при достаточно низких температурах вычисление $Z_{\text{вр}}$ для метана должно производиться квантовым образом.

Молекула CH_4 имеет форму тетраэдра и относится к типу шарового волчка, так что её вращательные уровни равны $\frac{h^2}{2I} J(J+1)$, где I — общее значение трёх главных моментов инерции, J — вращательное квантовое число. Так как спин ядра H равен $i = 1/2$, а спин ядра атома углерода C^{12} равен нулю, то полный ядерный спин молекулы CH_4 может быть равен 0, 1, 2 (соответственные ядерные статистические веса: 1, 3, 5)¹⁾. Для каждого данного значения J существует по определённому числу состояний с различными значениями полного ядерного спина. В следующей таблице даны эти числа для первых пяти значений J ²⁾:

ядерный спин:	0	1	2
$J=0$	—	—	1
$J=1$	—	1	—
$J=2$	2	1	—
$J=3$	—	2	1
$J=4$	2	2	1

Значение суммы $Z_{\text{вр}}$, получающееся при учёте полных кратностей вырождения по направлениям момента вращения и ядерного спина, надо ещё разделить на 16, если мы условимся отсчитывать энтропию от значения $k \ln(2i+1)^2 = k \ln 16$ (ср. примечание на стр. 164). В результате получим:

$$Z_{\text{вр}} = \frac{5}{16} + \frac{9}{16} e^{-\frac{h^2}{IkT}} + \frac{25}{16} e^{-3\frac{h^2}{IkT}} + \frac{77}{16} e^{-6\frac{h^2}{IkT}} + \frac{117}{16} e^{-10\frac{h^2}{IkT}} + \dots$$

¹⁾ См. «Квантовая механика», часть 1, § 103, задача 4.

²⁾ Молекулы с различными значениями полного ядерного спина ведут себя фактически как молекулы различных модификаций метана, подобно тому как это имеет место для пара- и ортоводорода.

ГЛАВА V

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ И БОЗЕ

§ 52. Распределение Ферми

Если температура идеального газа (при заданной его плотности) достаточно низка, то статистика Больцмана становится неприменимой и должна быть построена другая статистика, в которой средние числа заполнения различных квантовых состояний частиц не предполагаются малыми.

Эта статистика, однако, оказывается различной в зависимости от того, какого рода волновыми функциями описывается газ, рассматриваемый как система N одинаковых частиц. Как известно, эти функции должны быть либо антисимметричными, либо симметричными по отношению к перестановкам любой пары частиц, причём первый случай имеет место для частиц с полуцелым, а второй — для частиц с целым спином.

Для системы частиц, описываемой антисимметричными волновыми функциями, справедлив так называемый принцип Паули: в каждом квантовом состоянии может находиться одновременно не более одной частицы. Статистика, основанная на этом принципе, называется *статистикой Ферми* (или статистикой Ферми-Дирака¹⁾).

Подобно тому как мы это делали в § 37, применим распределение Гиббса к совокупности всех частиц газа, находящихся в данном квантовом состоянии; как уже указывалось в § 37, это можно делать и при наличии обменного взаимодействия между частицами. Снова обозначим посредством Ω_k термодинамический потенциал этой системы частиц и согласно общей формуле (35,3) будем иметь:

$$\Omega_k = -kT \ln \sum_{n_k} \left(e^{\frac{\mu - \epsilon_k}{kT}} \right)^{n_k}, \quad (52,1)$$

поскольку энергия n_k частиц в k -м состоянии есть просто $n_k \epsilon_k$. Согласно принципу Паули числа заполнения каждого состояния могут

¹⁾ Она была предложена Ферми для электронов, а её связь с квантовой механикой была выяснена Дираком (1926).

принимать лишь значения 0 и 1. Поэтому получаем:

$$\Omega_k = -kT \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right).$$

Поскольку среднее число частиц в системе равно производной от потенциала Ω по химическому потенциалу μ , взятой с обратным знаком, то в данном случае искомое среднее число частиц в k -м квантовом состоянии получится как производная

$$\bar{n}_k = - \frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu - \varepsilon_k)/kT}}{1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/kT}},$$

или окончательно:

$$n_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/kT} + 1}. \quad (52,2)$$

Это и есть функция распределения для идеального газа, подчиняющегося статистике Ферми (мы будем для краткости говорить о таком газе как о Ферми-газе). При $e^{(\mu - \varepsilon_k)/kT} \ll 1$ она переходит, как и следовало, в функцию распределения Больцмана¹⁾.

Распределение Ферми нормировано условием

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/kT} + 1} = N, \quad (52,3)$$

где N — полное число частиц в газе. Это равенство определяет в неявном виде химический потенциал как функцию T и N .

Термодинамический потенциал Ω газа в целом получается суммированием Ω_k по всем квантовым состояниям

$$\Omega = -kT \sum_k \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right). \quad (52,4)$$

§ 53. Распределение Бозе

Перейдём теперь к изучению статистики, которой подчиняется идеальный газ, состоящий из частиц, описываемых симметричными волновыми функциями, к так называемой *статистике Бозе* (или статистике Бозе-Эйнштейна)²⁾.

1) В статистике Больцмана выражение (52,1) должно быть разложено по степеням малой величины $e^{(\mu - \varepsilon_k)/kT}$; первый член разложения есть

$$\Omega_k = -kT e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}},$$

откуда дифференцированием по μ снова получается формула распределения Больцмана.

2) Она была введена для световых квантов Бозе, а затем обобщена Эйнштейном (1924).

Числа заполнения квантовых состояний при симметричных волновых функциях ничем не ограничены и могут иметь произвольные значения. Вывод функции распределения может быть сделан так же, как в предыдущем параграфе; пишем:

$$\Omega_k = -kT \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k}.$$

Стоящая здесь геометрическая прогрессия сходится, только если $e^{(\mu - \varepsilon_k)/kT} < 1$. Так как это условие должно иметь место для всех ε_k (в том числе и для $\varepsilon_k = 0$), ясно, что во всяком случае должно быть:

$$\mu < 0. \quad (53,1)$$

Таким образом, в статистике Бозе химический потенциал всегда отрицателен. Напомним в этой связи, что в статистике Больцмана химический потенциал всегда имеет отрицательные (большие по абсолютной величине) значения; в статистике же Ферми μ может быть как отрицательным, так и положительным.

Суммируя геометрическую прогрессию, получим:

$$\Omega_k = kT \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right).$$

Отсюда находим средние числа заполнения $\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}$:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/kT} - 1}. \quad (53,2)$$

Это и есть функция распределения идеального газа, подчиняющегося статистике Бозе (или, как мы будем говорить для краткости, Бозе-газа). Она отличается от функции распределения Ферми знаком перед 1 в знаменателе. Как и последняя, при $e^{(\mu - \varepsilon_k)/kT} \ll 1$ она переходит, естественно, в функцию распределения Больцмана. Полное число частиц в газе выражается формулой

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/kT} - 1}, \quad (53,3)$$

а термодинамический потенциал Ω газа в целом получается суммированием Ω_k по всем квантовым состояниям:

$$\Omega = kT \sum_k \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right). \quad (53,4)$$

§ 54. Неравновесные Ферми- и Бозе-газы

Подобно тому, как это было сделано в § 40, можно вычислить энтропию также и неравновесных Ферми- и Бозе-газов, а из условия максимальности энтропии снова получить функции распределения Ферми и Бозе.

В случае Ферми в каждом из квантовых состояний может находиться не более одной частицы, но числа N_j не малы, а, вообще говоря, того же порядка величины, что и числа G_j (все обозначения — те же, что и в § 40).

Число возможных способов распределения N_j одинаковых частиц по G_j состояниям (не более чем по одной в каждом) есть не что иное, как число способов, которыми можно выбрать N_j из G_j состояний, т. е. число сочетаний из G_j элементов по N_j . Таким образом, имеем:

$$\Delta \Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j! (G_j - N_j)!}. \quad (54,1)$$

Логарифмируя это выражение и воспользовавшись для логарифмов всех трёх факториалов формулой $\ln N! = N \ln \frac{N}{e}$, найдем:

$$S = k \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln (G_j - N_j)\}. \quad (54,2)$$

Вводя снова средние числа заполнения квантовых состояний $\bar{n}_j = N_j/G_j$, получим окончательно следующее выражение для энтропии неравновесного Ферми-газа:

$$S = -k \sum_j G_j [\bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1 - \bar{n}_j) \ln (1 - \bar{n}_j)]. \quad (54,3)$$

Из условия максимальности этого выражения по уравнениям (40,8) легко найти, что равновесное распределение определяется формулой

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_j} - 1},$$

т. е., как и следовало ожидать, совпадает с распределением Ферми.

Наконец, в случае статистики Бозе в каждом квантовом состоянии может находиться любое число частиц, так что статистический вес $\Delta \Gamma_j$ есть число всех способов, которыми можно распределить N_j

частиц по G_j состояниям. Это число равно¹⁾

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{(G_j - 1)! N_j!}. \quad (54,4)$$

Логарифмируя это выражение и пренебрегая при этом единицей по сравнению с очень большими числами $G_j + N_j$ и G_j , получим

$$S = k \sum_j \{ (G_j + N_j) \ln(G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j \}. \quad (54,5)$$

Вводя числа \bar{n}_j , напишем энтропию неравновесного Бозе-газа в виде

$$S = k \sum_j G_j [(1 + \bar{n}_j) \ln(1 + \bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j]. \quad (54,6)$$

Легко убедиться в том, что условие максимальности этого выражения действительно приводит к распределению Бозе.

Обе формулы (54,2) и (54,5) для энтропии в предельном случае $N_j \ll G_j$ переходят, естественно, в больцмановскую формулу (40,3). В больцмановское выражение (40,2) переходят также и статистические веса (54,1) и (54,4) статистик Ферми и Бозе (для этого надо положить $G_j! \cong (G_j - N_j)! G_j^{N_j}$, $(G_j + N_j - 1)! \cong (G_j - 1)! G_j^{N_j}$). Надо, однако, иметь в виду, что такой переход в статистических весах означает пренебрежение в них, как легко убедиться, членами порядка N_j^2/G_j , которые сами по себе, вообще говоря, не малы; при логарифмировании, однако, эти члены дают в энтропии поправку малого относительного порядка N_j/G_j .

Наконец, выпишем формулу для энтропии Бозе-газа в важном предельном случае, когда число частиц в каждом квантовом состоянии велико (так что $N_j \gg G_j$, $\bar{n}_j \gg 1$). Как известно из квантовой механики, этот случай соответствует классической волновой картине поля. Статистический вес (54.4) приобретает вид

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_j - 1}}{(G_j - 1)!}, \quad (54,7)$$

1) Речь идёт о числе способов размещения, скажем, N_j одинаковых шаров по G_j ящикам. Изобразим шары в виде ряда последовательно расположенных N_j точек; ящики перенумеруем и изобразим условно границы между ними $G_j - 1$ вертикальными чёрточками, расположенными в ряду точек. Так, рисунком

.|...|. . . .|. . .

изображает 10 шаров, размещённых в пяти ящиках: 1 шар в первом ящике, 3 — во втором, 0 — в третьем, 4 — в четвёртом и 2 — в пятом. Всего число мест (на которых находятся точки или чёрточки) в этом ряду есть $G_j + N_j - 1$. Искомое число размещений шаров по ящикам есть число способов, которыми можно выбрать $G_j - 1$ мест для чёрточек, т. е. число сочетаний из $N_j + G_j - 1$ элементов по $G_j - 1$, откуда и получается приведённая в тексте величина.

а энтропия

$$S = k \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}. \quad (54,8)$$

Мы используем эту формулу в дальнейшем, в § 65.

§ 55. Ферми- и Бозе-газы элементарных частиц

Рассмотрим газ, состоящий из элементарных частиц или частиц, которые в данных условиях могут рассматриваться как элементарные. Как уже было в своё время указано, к обычным атомным или молекулярным газам распределения Ферми или Бозе вообще не приходится применять, так как эти газы фактически всегда с достаточной точностью описываются распределением Больцмана.

Все выводимые в этом параграфе формулы имеют совершенно аналогичный вид для обеих статистик Ферми и Бозе, отличаясь лишь одним знаком. Ниже везде верхний знак соответствует статистике Ферми, а нижний—статистике Бозе.

Энергия элементарной частицы сводится к кинетической энергии её поступательного движения, которое всегда квазиклассично. Поэтому имеем:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (55,1)$$

а в функции распределения переходим обычным образом к распределению по фазовому пространству частицы. При этом надо иметь в виду, что при данном значении импульса состояние частицы определяется также направлением её спина. Поэтому число частиц в элементе фазового пространства $dp_x dp_y dp_z dV$ получится умножением распределения (52,2) или (53,2) на

$$g d\tau = g \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $g = 2S + 1$, S — спин частицы, т. е. равно

$$dN = \frac{g d\tau}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}. \quad (55,2)$$

Интегрируя по dV (что сводится к замене dV на полный объём V газа), получим распределение по компонентам p_x , p_y , p_z импульса частиц, а переходя к сферическим координатам в пространстве импульсов и интегрируя по углам, найдём распределение по абсолютной величине импульса:

$$dN_p = \frac{gVp^2 dp}{2\pi^2\hbar^3 (e^{(\varepsilon - \mu)/kT} \pm 1)}, \quad (55,3)$$

(где $\epsilon = p^2/2m$) или распределение по энергии:

$$dN_\epsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (55,4)$$

Эти формулы заменяют классическое распределение Максвелла.

Интегрируя (55,4) по $d\epsilon$, получим полное число частиц в газе:

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} \pm 1}.$$

Вводя новую переменную интегрирования $\epsilon/kT = z$, перепишем это равенство в виде

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mkT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^{z-(\mu/kT)} \pm 1}. \quad (55,5)$$

Эта формула определяет в неявном виде химический потенциал газа μ как функцию от температуры T и плотности N/V .

Совершая такой же переход от суммирования к интегрированию в формулах (52,4), (53,4), получим следующее выражение для потенциала Ω :

$$\Omega = \mp \frac{VgkTm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \ln(1 \pm e^{\frac{\mu-\epsilon}{kT}}) d\epsilon.$$

Интегрируя по частям, находим:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (55,6)$$

Это выражение совпадает с точностью до множителя $2/3$ с полной энергией газа, равной

$$E = \int_0^\infty \epsilon dN_\epsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} \pm 1}. \quad (55,7)$$

Имея также в виду, что $\Omega = -PV$, получаем, таким образом, следующее соотношение:

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (55,8)$$

Будучи точным, это соотношение должно выполняться и в предельном случае бoльцмановского газа; действительно, подставляя бoльцмановское значение $E = \frac{3}{2} NkT$, получим уравнение Клапейрона,

Из формулы (55,6), сделав подстановку $\epsilon/kT = z$, найдём, что

$$\Omega = -PV = VT^{5/2}f\left(\frac{\mu}{T}\right), \quad (55,9)$$

где f — функция от одного аргумента, т. е. Ω/V есть однородная функция μ и T порядка $5/2$ ¹⁾. Поэтому

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} \quad \text{и} \quad \frac{N}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T, V}$$

суть однородные функции μ и T порядка $3/2$, а их отношение S/N — однородная функция нулевого порядка, т. е. $S/N = \varphi(\mu/T)$. Отсюда видно, что при адиабатическом процессе ($S = \text{const}$) остаётся постоянное отношение μ/T , а поскольку $N/VT^{3/2}$ тоже есть функция только от μ/T , то и

$$VT^{3/2} = \text{const}. \quad (55,10)$$

Тогда из (55,9) следует, что

$$PV^{5/3} = \text{const}, \quad (55,11)$$

а также и $T^{3/2}/P = \text{const}$. Эти равенства совпадают с уравнением адиабаты Пуассона (43,10) для обычного одноатомного газа. Подчеркнём, однако, что показатели степени в формулах (55,10—11) не связаны теперь с отношением теплоёмкостей (поскольку несправедливы соотношения $c_p/c_v = 5/3$ и $c_p - c_v = k$).

Формула (55,6), переписанная в виде

$$P = \frac{g\sqrt{2m^{3/2}}(kT)^{5/2}}{3\pi^{2/3}h^3} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^{z - (\mu/kT)} \pm 1}, \quad (55,12)$$

вместе с формулой (55,5) определяют в параметрическом виде (параметром является μ) уравнение состояния газа, т. е. связь между P , V и T . В предельном случае бoльцмановского газа (чему соответствует $e^{\mu/kT} \ll 1$) из этих формул получается, как и должно было быть, уравнение Клапейрона. Покажем это, вычислив одновременно также и первый поправочный член разложения в уравнении состояния.

¹⁾ Если по выражению (55,9) вычислить энергию как

$$E = N\mu + TS - PV = -\mu \frac{\partial\Omega}{\partial\mu} - T \frac{\partial\Omega}{\partial T} + \Omega,$$

то мы снова получим соотношение (55,8),

При $e^{\mu/kT} \ll 1$ разлагаем подынтегральное выражение в (55,12) в ряд по степеням $e^{(\mu/kT)-z}$ и получаем, сохраняя два первых члена разложения:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^{z - (\mu/kT)} \pm 1} \cong \int_0^{\infty} z^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT} - z} \left(1 \mp e^{\frac{\mu}{kT} - z}\right) dz =$$

$$= \frac{3\sqrt{\pi}}{4} e^{\mu/kT} \left(1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{\mu/kT}\right).$$

Подставляя это в (55,12), имеем:

$$\Omega = -PV = -\frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \left(1 \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{\frac{\mu}{kT}}\right).$$

Если сохранить лишь первый член разложения, то получим в точности больцмановское значение химического потенциала одноатомного газа (формула (45,5), в которой $g=1$). Следующий же член даёт искомую поправку, так что можно написать:

$$\Omega = \Omega_{\text{больц}} \mp \frac{gVm^{3/2}(kT)^{5/2}}{16\pi^{3/2}h^3} e^{\frac{2\mu}{kT}}. \quad (55,13)$$

Но малые добавки ко всем термодинамическим потенциалам (выраженные через соответствующие переменные (см. (24,16)), одинаковы. Поэтому, выразив поправку в Ω через T и V (что можно сделать с той же точностью с помощью больцмановских выражений), мы непосредственно получим поправку к свободной энергии:

$$F = F_{\text{больц}} \mp \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 h^3}{V (kT)^{1/2} m^{3/2}}. \quad (55,14)$$

Наконец, дифференцируя по объёму, получим искомое уравнение состояния

$$PV = NkT \left[1 \mp \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{Nh^3}{V (mkT)^{3/2}} \right]. \quad (55,15)$$

Условие малости поправочного члена в этой формуле совпадает, естественно, с условием (45,6) применимости статистики Больцмана. Таким образом, мы видим, что отклонения свойств идеального газа от классических, возникающие при понижениях температуры при заданной плотности (как говорят, при начинающемся его «вырождении»), ведут в статистике Ферми к увеличению давления по сравнению с его значением в обычном газе; можно сказать, что квантовомеханические обменные эффекты приводят в этом

случае к появлению некоторого дополнительного эффективного «отталкивания» между частицами.

В статистике же Бозе величина давления газа отклоняется в обратную сторону — в сторону уменьшения по сравнению с классическим значением; можно сказать, что здесь появляется некоторое эффективное «притяжение» между частицами.

§ 56. Вырожденный электронный газ

Весьма важное принципиальное значение имеет изучение свойств Ферми-газа при достаточно низких температурах. Как мы увидим ниже, температуры, о которых при этом идёт речь, фактически могут ещё быть, с других точек зрения, весьма высокими.

Мы говорим ниже об электронном газе, имея в виду наиболее важные применения статистики Ферми. Для электронов $g = 2$; мы, однако, не будем подставлять в формулы этого значения с тем, чтобы получающиеся формулы могли быть непосредственно применены и к другому случаю.

Начнём с рассмотрения электронного газа при абсолютном нуле температуры («полностью вырожденный» Ферми-газ). В таком газе электроны будут распределены по различным квантовым состояниям таким образом, чтобы полная энергия газа имела наименьшее возможное значение. Поскольку в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона, то электроны заполняют все состояния с энергиями от наименьшей (равной нулю) до некоторой наибольшей, величина которой определяется числом электронов в газе.

Число квантовых состояний поступательного движения частицы с абсолютной величиной импульса в интервале между p и $p + dp$ равно

$$\frac{4\pi p^2 dp \cdot V}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Умножая это выражение на g , получим полное число квантовых состояний с рассматриваемыми импульсами

$$\frac{gVp^2 dp}{2\pi^2\hbar^3}. \quad (56,1)$$

Число электронов, заполняющих все состояния с импульсами от нуля до некоторого p_0 , равно, следовательно,

$$N = \frac{gV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_0} p^2 dp = \frac{gVp_0^3}{6\pi^2\hbar^3},$$

откуда для граничного импульса p_0 имеем:

$$p_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar, \quad (56,2)$$

и для граничной энергии:

$$\epsilon_0 = \frac{p_0^2}{2m} = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (56,3)$$

Эта энергия имеет простой термодинамический смысл. В согласии со сказанным выше функция распределения Ферми по квантовым состояниям

$$\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1} \quad (56,4)$$

в пределе $T \rightarrow 0$ обращается в единицу при всех значениях $\epsilon < \mu$ и в нуль при $\epsilon > \mu$ (на рис. 5 эта функция изображена сплошной линией). Отсюда видно, что химический потенциал газа при абсолютном нуле совпадает с граничной энергией электронов:

$$\mu = \epsilon_0. \quad (56,5)$$

Полная энергия газа получится умножением числа состояний (56,1) на $p^2/2m$ и интегрированием по всем импульсам:

$$E = \frac{gV}{4m\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_0} p^4 dp = \frac{gVp_0^5}{20m\pi^2\hbar^3},$$

или, подставляя (56,2):

$$E = \frac{3}{10} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N. \quad (56,6)$$

По общему соотношению (55,8) находим, наконец, уравнение состояния газа

$$P = \frac{1}{5} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (56,7)$$

Таким образом, давление Ферми-газа при абсолютном нуле температуры пропорционально его плотности в степени $5/3$.

Полученные формулы (56,6—7) применимы приближенно также и при температурах, достаточно близких (при данной плотности газа) к абсолютному нулю. Условие их применимости (условие «сильного вырождения» газа) требует, очевидно, малости kT по сравнению с граничной энергией ϵ_0 :

$$kT \ll \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (56,8)$$

Это условие, как и следовало ожидать, противоположно условию (45,6) применимости статистики Больцмана. Температуру, определяемую соотношением $kT_0 \cong \epsilon_0$, называют «температурой вырождения»,

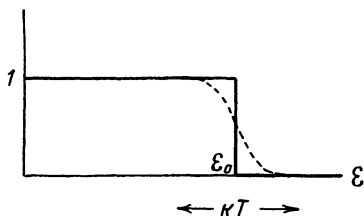


Рис. 5.

Вырожденный электронный газ обладает своеобразной особенностью — он становится тем более «идеальным», чем больше его плотность. В этом легко убедиться следующим образом.

Рассмотрим газ, состоящий из электронов и соответствующего количества положительно заряженных ядер, компенсирующих заряд электронов (газ из одних только электронов был бы, очевидно, вообще неустойчивым; выше мы не говорили о ядрах, поскольку вследствие предполагающейся идеальности наличие ядер не сказывается на термодинамических величинах электронного газа). Энергия кулонового взаимодействия электронов с ядрами (отнесённая к одному электрону) порядка величины Ze^2/a , где Ze — заряд ядра, а $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ — среднее расстояние между электронами и ядрами. Условие идеальности газа заключается в требовании малости этой энергии по сравнению со средней кинетической энергией электронов, которая по порядку величины совпадает с граничной энергией ϵ_0 . Неравенство

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \epsilon_0$$

после подстановки $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ и выражения (56,3) для ϵ_0 даёт условие

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3 Z^2. \quad (56,9)$$

Мы видим, что это условие выполняется тем лучше, чем больше плотность N/V газа ¹⁾.

З а д а ч а

Определить число столкновений со стенкой в электронном газе при абсолютном нуле температуры (положить $g=2$).

Р е ш е н и е. Число электронов (в единице объёма) с импульсами в интервале dp , направленными под углом к нормали к стенке в интервале $d\theta$, есть

$$\frac{2 \cdot 2\pi \sin \theta d\theta p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Искомое число столкновений ν (отнесённое к 1 см² стенки) получается умножением на $v \cos \theta$ ($v = p/m$) и интегрированием по $d\theta$ в пределах от 0 до $\pi/2$ и по dp — от 0 до p_0 . В результате найдём:

$$\nu = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}.$$

¹⁾ Температура вырождения, соответствующая плотности электронного газа, равной $\left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3 Z^2$, порядка величины $10^8 Z^{4/3}^\circ$,

§ 57. Теплоёмкость вырожденного электронного газа

При температурах, низких по сравнению с температурой вырождения T_0 , функция распределения (56,4) имеет вид, изображенный на рис. 5 пунктирной линией: она заметно отлична от единицы или нуля лишь в узком интервале значений энергии ϵ , близких к граничной энергии ϵ_0 . Ширина этой, как говорят, «зоны размытости» распределения Ферми — порядка величины kT .

Выражения (56,6—7) представляют собой первые члены разложения соответствующих величин по степеням малого отношения T/T_0 . Определим следующие члены этого разложения.

В формулу (55,6) входит интеграл вида

$$I = \int_0^{\infty} \frac{f(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1},$$

где $f(\epsilon)$ — некоторая функция (такая, что интеграл сходится); в (55,6) $f(\epsilon) = \epsilon^{3/2}$. Преобразуем этот интеграл, сделав подстановку $\epsilon - \mu = kTz$:

$$I = \int_{-\mu/kT}^{\infty} \frac{f(\mu + kTz)}{e^z + 1} kT dz = kT \int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTz) dz}{e^{-z} + 1} + kT \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + kTz) dz}{e^z + 1}.$$

В первом интеграле пишем

$$\frac{1}{e^{-z} + 1} = 1 - \frac{1}{e^z + 1}$$

и находим:

$$I = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon - kT \int_0^{\mu/kT} \frac{f(\mu - kTz) dz}{e^z + 1} + kT \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + kTz) dz}{e^z + 1}.$$

Во втором интеграле заменяем верхний предел бесконечностью, имея в виду, что $\mu/kT \gg 1$, а интеграл быстро сходится¹⁾. Таким образом, получим:

$$I = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + kT \int_0^{\infty} \frac{f(\mu + kTz) - f(\mu - kTz)}{e^z + 1} dz.$$

Разлагаем теперь числитель подынтегрального выражения во втором интеграле в ряд Тэйлора по степеням z и интегрируем почленно:

$$I = \int_0^{\mu} f(\epsilon) d\epsilon + 2(kT)^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z dz}{e^z + 1} + \frac{1}{3}(kT)^4 f'''(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{e^z + 1} + \dots$$

¹⁾ Эта замена означает пренебрежение экспоненциально-малыми членами. Надо иметь в виду, что получающееся ниже разложение (57,1) представляет собой асимптотический (а не сходящийся) ряд,

Подставляя значения интегралов ¹⁾, имеем окончательно:

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 f'''(\mu) + \dots \quad (57,1)$$

Третий член разложения приведён для справок; здесь он нам не понадобится.

Полагая в формуле (57,1) $f = e^{\varepsilon/2}$ и подставляя в (55,6), получим искомый следующий член разложения потенциала Ω при низких температурах:

$$\Omega = \Omega_0 - V (kT)^2 \frac{g \sqrt{2\mu} m^{3/2}}{12h^3}. \quad (57,2)$$

Посредством Ω_0 мы обозначили величину Ω при абсолютном нуле.

Рассматривая второй член как малую добавку к Ω_0 и выражая в нём μ через T и V с помощью «нулевого приближения» (56,5), мы можем непосредственно написать выражение для свободной

1) Интегралы такого типа вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} &= \int_0^{\infty} z^{x-1} e^{-z} \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n e^{-nz} \cdot dz = \Gamma(x) \sum_{n=1}^{\infty} (-)^{n+1} \frac{1}{n^x} = \\ &= (1 - 2^{1-x}) \Gamma(x) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}, \end{aligned}$$

или

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1} dz}{e^z + 1} = (1 - 2^{1-x}) \Gamma(x) \zeta(x) \quad (x > 0), \quad (1)$$

где

$$\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}$$

есть так называемая ζ -функция Римана.

При $x = 1$ выражение (1) даёт неопределённость; значение интеграла

$$\int_0^{\infty} \frac{dz}{e^z + 1} = \ln 2. \quad (2)$$

При целом чётном $x (x = 2n)$ ζ -функция выражается через так называемые числа Бернулли B_n , и получается:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{2n-1} dz}{e^z + 1} = \frac{2^{2n-1} - 1}{2n} \pi^{2n} B_n \quad (3)$$

энергии (согласно (24,16))

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \quad (57,3)$$

где мы ввели для краткости обозначение

$$\beta = \left(\frac{g\pi}{6}\right)^{2/3} \frac{mk^2}{\hbar^2}. \quad (57,4)$$

Отсюда находим энтропию газа:

$$S = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}, \quad (57,5)$$

его теплоёмкость ¹⁾

$$C = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad (57,6)$$

и энергию

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} = E_0 \left[1 + 0,0713 g^{2/3} \left(\frac{mkT}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \right]. \quad (57,7)$$

Таким образом, теплоёмкость вырожденного Ферми-газа при низких температурах пропорциональна первой степени температуры.

Аналогичным образом вычисляются следующие интегралы:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1} dz}{e^z - 1} = \Gamma(x) \zeta(x) \quad (x > 1). \quad (4)$$

При целом чётном $x = 2n$ имеем:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{2n-1} dz}{e^z - 1} = \frac{(2\pi)^{2n} B_n}{4n}. \quad (5)$$

Приведём для справок несколько первых чисел Бернулли и несколько значений ζ -функций:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30};$$

$$\zeta(3/2) = 2,612, \quad \zeta(5/2) = 1,341, \quad \zeta(3) = 1,202, \quad \zeta(5) = 1,037;$$

$$\Gamma(3/2) = 1/2 \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(5/2) = 3/4 \sqrt{\pi}.$$

¹⁾ Мы сознательно не пишем индекса ν или p у теплоёмкости, так как в этом приближении C_ν и C_p совпадают. Действительно, мы видели в § 23, что если S стремится при $T \rightarrow 0$ к нулю, как T^n , то разность $C_p - C_\nu$ обращается в нуль, как T^{2n+1} ; в данном случае, следовательно, $C_p - C_\nu \propto T^3$.

§ 58. Релятивистский вырожденный электронный газ

По мере сжатия газа средняя энергия электронов увеличивается (растёт ϵ_0); когда она становится сравнимой с mc^2 , делаются существенными релятивистские эффекты. Мы рассмотрим здесь подробно полностью вырожденный ультрарелятивистский электронный газ, энергия частиц которого велика по сравнению с mc^2 . Как известно, в этом случае энергия частицы связана с её импульсом соотношением

$$\epsilon = cp. \quad (58,1)$$

Для числа квантовых состояний, а потому и для граничного импульса p_0 имеем прежние формулы (56,1) и (56,2). Граничная же энергия (т. е. химический потенциал газа) равна теперь

$$\epsilon_0 = cp_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \quad (58,2)$$

Полная энергия газа

$$E = \frac{gcV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_0} p^3 dp = \frac{gc p_0^4}{8\pi^2\hbar^3} V,$$

или

$$E = \frac{3}{4} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c N \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \quad (58,3)$$

Давление газа можно получить дифференцированием энергии по объёму (при постоянной — равной нулю — энтропии). Это даёт:

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{1}{4} \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}. \quad (58,4)$$

Давление ультрарелятивистского электронного газа оказывается пропорциональным его плотности в степени $4/3$.

Необходимо указать, что соотношение

$$PV = \frac{E}{3} \quad (58,5)$$

имеет место для ультрарелятивистского газа в действительности не только при абсолютном нуле, но и при всех температурах. В этом легко убедиться в точности тем же способом, каким было выведено соотношение (55,8), если только пользоваться для энергии ϵ выражением $\epsilon = cp$ вместо $\epsilon = p^2/2m$. Действительно, при $\epsilon = cp$ из формулы (52,4) получается для Ω выражение

$$\Omega = - \frac{gkTV}{2\pi^2c^3\hbar^3} \int_0^{\infty} \epsilon^2 \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}}\right) d\epsilon,$$

откуда интегрированием по частям найдём:

$$\Omega = -\frac{1}{3} \frac{gV}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1} = -\frac{E}{3}. \quad (58,6)$$

Таким образом, для ультррелятивистского Ферми-газа достигается то предельное значение, которое вообще может иметь (при данном E) давление какого-либо макроскопического тела (см. § 27).

Введя переменную интегрирования $\varepsilon/kT = z$, напишем:

$$\Omega = -\frac{gV (kT)^4}{6\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^{z - (\mu/kT)} + 1}.$$

Отсюда видно, что

$$\Omega = VT^4 f\left(\frac{\mu}{T}\right). \quad (58,7)$$

Тем же способом, как это было сделано в § 55, найдём отсюда, что при адиабатическом процессе объём, давление и температура ультррелятивистского Ферми-газа связаны соотношениями

$$PV^{4/3} = \text{const}, \quad VT^3 = \text{const}, \quad \frac{T^4}{P} = \text{const}. \quad (58,8)$$

Они совпадают с обычным уравнением адиабаты Пуассона с $\gamma = 4/3$; подчеркнём, однако, что γ отнюдь не является здесь отношением теплоёмкостей газа.

ЗАДАЧИ

1. Определить число столкновений со стенкой в ультррелятивистском полностью вырожденном электронном газе ¹⁾.

Решение. Вычисление производится так же, как в задаче к § 56 причём надо иметь в виду, что скорость электронов $v \cong c$. В результате получается:

$$\nu = \frac{c}{4} \frac{N}{V}.$$

2. Определить теплоёмкость вырожденного ультррелятивистского электронного газа.

Решение. Применяя формулу (57,1) к интегралу в (58,6), найдём:

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{(\mu kT)^2}{6 (c\hbar)^3} V.$$

Отсюда энтропия

$$S = \frac{(\mu k)^2}{3 (c\hbar)^3} VT = N \frac{(3\pi^2)^{2/3} k^2}{3c\hbar} T \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

¹⁾ Во всех задачах полагаем $g = 2$.

и теплоёмкость

$$C = N \frac{(3\pi^2)^{3/2} k^2}{3\hbar} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} T.$$

3. Определить уравнение состояния релятивистского полностью вырожденного электронного газа (энергия электрона связана с импульсом посредством $\varepsilon^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$).

Решение. Для числа состояний и граничного импульса p_0 имеем прежние формулы (56,1) и (56,2), а полная энергия равна

$$E = \frac{Vc}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_0} p^2 \sqrt{m^2 c^2 + p^2} \cdot dp,$$

откуда

$$E = \frac{cV}{8\pi^2 \hbar^3} \left\{ p_0 (2p_0^3 + m^3 c^3) \sqrt{p_0^2 + m^2 c^2} - (mc)^4 \operatorname{arg sh} \frac{p_0}{mc} \right\}.$$

Для давления $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S=0}$ имеем:

$$P = \frac{c}{8\pi^2 \hbar^3} \left\{ p_0 \left(\frac{2}{3} p_0^3 - m^3 c^3 \right) \sqrt{p_0^2 + m^2 c^2} + (mc)^4 \operatorname{arg sh} \frac{p_0}{mc} \right\}.$$

Полученные формулы удобно представить в параметрическом виде, введя в качестве параметра величину

$$\xi = 4 \operatorname{arg sh} \frac{p_0}{mc}.$$

Тогда получим:

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{3\pi^2} \operatorname{sh}^3 \frac{\xi}{4},$$

$$P = \frac{m^4 c^5}{32\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{3} \operatorname{sh}^3 \xi - \frac{8}{3} \operatorname{sh}^3 \frac{\xi}{2} + \xi \right),$$

$$\frac{E}{V} = \frac{m^4 c^5}{32\pi^2 \hbar^3} (\operatorname{sh} \xi - \xi).$$

§ 59. Вырожденный Бозе-газ

При низких температурах свойства Бозе-газа не имеют ничего общего со свойствами Ферми-газа. Это заранее очевидно из того, что у Бозе-газа состоянием наименьшей энергии, в котором газ находится при $T=0$, должно быть состояние с $E=0$ (все частицы в квантовом состоянии с $\varepsilon=0$), между тем как Ферми-газ при абсолютном нуле обладает отличной от нуля энергией.

Если при заданной плотности N/V газа понижать его температуру, то химический потенциал μ , определяемый уравнением (55,5) (с нижним знаком), будет увеличиваться, т. е., будучи отрицательным,

уменьшаться по абсолютной величине. Он достигнет значения $\mu = 0$ при температуре, определяемой равенством

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mkT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1}. \quad (59,1)$$

Входящий сюда интеграл выражается через ζ -функцию (см. сноску на стр. 189); обозначая искомую температуру посредством T_0 , получим:

$$T_0 = \frac{3,31}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (59,2)$$

При $T < T_0$ уравнение (55,5) не имеет отрицательных решений, между тем как в статистике Бозе химический потенциал должен быть отрицательным при всех температурах.

Это кажущееся противоречие связано с тем, что в данных условиях не законен переход от суммирования (в формуле (53,3)) к интегрированию (в формуле (55,5)). Действительно, при этом переходе первый член суммы (с $\epsilon_k = 0$) умножается на $\sqrt{\epsilon} = 0$, т. е. выпадает из суммы. Между тем при понижении температуры частицы должны скапливаться именно в этом состоянии с наименьшей энергией, пока при $T = 0$ туда не попадут все они. Математически это обстоятельство проявляется в том, что в сумме (53,3) при переходе к пределу $\mu \rightarrow 0$ сумма всех членов ряда, за исключением первого, стремится к конечному пределу (определяемому интегралом (55,5)), а первый член (с $\epsilon_k = 0$) стремится к бесконечности. Устремляя μ не к нулю, а к некоторому малому конечному значению, можно, следовательно, придать указанному первому члену суммы требуемое конечное значение.

Поэтому в действительности при $T < T_0$ дело будет обстоять следующим образом. Частицы с энергией $\epsilon > 0$ распределены по формуле (55,4) с $\mu = 0$:

$$dN_\epsilon = \frac{gm^{3/2}V}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (59,3)$$

Полное число частиц с энергиями $\epsilon > 0$ будет, следовательно,

$$N_{\epsilon > 0} = \int dN_\epsilon = \frac{gV(mkT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1} = N \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}.$$

Остальные

$$N_{\epsilon=0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \right] \quad (59,4)$$

частиц находятся в низшем состоянии, т. е. имеют энергию $\epsilon = 0^1$). Энергия газа при $T < T_0$ определяется, конечно, только теми частицами, которые имеют $\epsilon > 0$; полагая в (55,7) $\mu = 0$, имеем:

$$E = \frac{gV(mkT)^{3/2}kT}{2^{1/2}\pi^2h^3} \int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1}.$$

Этот интеграл приводится к $\zeta(5/2)$ (см. сноску на стр. 189) и получается:

$$E = 0,770NkT \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 0,128g \frac{m^{3/2}(kT)^{5/2}}{h^3} V. \quad (59,5)$$

Отсюда теплоёмкость

$$C_v = \frac{5E}{2T}, \quad (59,6)$$

т. е. теплоёмкость пропорциональна $T^{3/2}$. Интегрируя теплоёмкость, находим энтропию:

$$S = \frac{5E}{3T}, \quad (59,7)$$

и свободную энергию $F = E - TS$:

$$F = -\frac{2}{3}E. \quad (59,8)$$

Последний результат вполне естествен, так как при $\mu = 0$

$$F = \Phi - PV = N\mu + \Omega = \Omega.$$

Для давления $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ имеем:

$$P = 0,0851g \frac{m^{3/2}(kT)^{5/2}}{h^3}. \quad (59,9)$$

Мы видим, что при $T < T_0$ давление пропорционально $T^{5/2}$ и не зависит вовсе от объёма. Это обстоятельство есть естественное следствие того, что частицы, находящиеся в состоянии с $\epsilon = 0$, не обладая импульсом, не дают никакого вклада в давление.

В самой точке $T = T_0$ все перечисленные термодинамические величины непрерывны. Можно, однако, показать, что производная от теплоёмкости по температуре испытывает в этой точке скачок (см. задачу к этому параграфу). Кривая самой теплоёмкости как функции от температуры имеет в точке $T = T_0$ излом, причём в этой точке теплоёмкость максимальна (и равна $1,28 \cdot \frac{3}{2} Nk$).

¹) Явление накапливания частиц в состоянии с $\epsilon = 0$ часто называют «конденсацией Бозе-Эйнштейна». Подчеркнём, что речь может при этом идти разве что о «конденсации в импульсном пространстве»; никакой реальной конденсации в газе, конечно, не происходит.

ЗАДАЧА

Определить скачок производной $\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V$ в точке $T = T_0$.

Решение. Для решения задачи надо определить энергию газа при малых положительных $T - T_0$. Переписываем равенство (55,5) тождественно в виде

$$N = N_0(T) + \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2 h^3} \int_0^\infty \left[\frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1} - \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1} \right] V^{-\epsilon} d\epsilon,$$

где функция $N_0(T)$ определяется равенством (59,1). Разлагаем подинтегральное выражение, имея в виду, что μ мало вблизи точки $T = T_0$, а поэтому в интеграле существенна область малых ϵ , и находим, что стоящий здесь интеграл равен

$$kT\mu \int_0^\infty \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon}(\epsilon + |\mu|)} = -\pi kT \sqrt{|\mu|}.$$

Подставляя это значение и выражая затем μ через $N - N_0$, получим:

$$-\mu = \frac{2\pi^2 h^6}{g^2 m^3} \left(\frac{N_0 - N}{kTV} \right)^2.$$

С той же точностью пишем теперь:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{3}{2} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{3}{2} N \cong \frac{3}{2} N_0,$$

откуда

$$E = E_0 + \frac{3}{2} N_0 \mu = E_0 - \frac{3\pi^2 h^6}{g^2 m^3} N_0 \left(\frac{N_0 - N}{kTV} \right)^2,$$

где посредством $E_0 = E_0(T)$ обозначена энергия при $\mu = 0$, т. е. функция (59,5). Вторая производная от второго члена по температуре даст, очевидно, искомый скачок теплоёмкости. Произведя вычисления, найдём:

$$\Delta \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_V = -\frac{6\pi^2 h^6}{k^2 g^2 m^3 V^2} \left[N_0 \left(\frac{1}{T} \frac{\partial N_0}{\partial T} \right)^2 \right]_{T=T_0} = -3,66 \frac{Nk}{T_0}.$$

Значение производной $\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V$ при $T = T_0 - 0$ есть согласно (59,5) $+ 2,89 Nk/T_0$, а при $T = T_0 + 0$ оно равно, следовательно, $- 0,77 Nk/T_0$.

§ 60. Чёрное излучение

Важнейшим объектом применения статистики Бозе является электромагнитное излучение, находящееся в тепловом равновесии, — так называемое *чёрное излучение*.

Чёрное излучение можно рассматривать как «газ», состоящий из фотонов. Линейность уравнений электродинамики отражает тот факт, что фотоны не взаимодействуют друг с другом (принцип суперпозиции для электромагнитного поля), так что «фотонный газ»

является идеальным. В силу известной целочисленности момента количества движения фотонов этот газ подчиняется статистике Бозе.

Если излучение находится не в вакууме, а в материальной среде, то условие идеальности фотонного газа требует также и малости взаимодействия излучения с веществом. Это условие выполняется в газах (во всём спектре излучения, за исключением лишь частот, близких к линиям поглощения вещества); при большой же плотности вещества оно может соблюдаться лишь при очень высоких температурах.

Следует иметь в виду, что наличие хотя бы небольшого количества вещества вообще необходимо для самой возможности установления теплового равновесия в излучении, поскольку взаимодействие между самими фотонами можно считать полностью отсутствующим¹⁾. Механизм, обеспечивающий установление равновесия, заключается при этом в поглощении и испускании фотонов веществом. Это обстоятельство приводит к весьма существенной специфической особенности фотонного газа: число частиц N в нём является переменной величиной, а не заданной постоянной, как в обычном газе. Поэтому N должно само определиться из условий теплового равновесия. Потребовав минимальности свободной энергии газа (при заданных T и V), получим в качестве одного из необходимых условий $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$.

Но поскольку $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \mu$, то мы находим, что

$$\mu = 0, \quad (60,1)$$

т. е. химический потенциал газа фотонов равен нулю.

Распределение фотонов по различным квантовым состояниям с энергиями $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$, где ω_k — собственные частоты излучения в данном объёме V , определится, следовательно, формулой (53,2) с $\mu = 0$:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/kT} - 1}. \quad (60,2)$$

Это есть так называемое *распределение Планка*.

Считая объём достаточно большим, мы можем перейти обычным образом²⁾ от дискретного к непрерывному распределению собственных частот излучения. Число собственных колебаний с компонентами волнового вектора \mathbf{f} в интервалах df_x , df_y , df_z равно, как известно,

$$\frac{V}{(2\pi)^3} df_x df_y df_z,$$

¹⁾ Отвлекаясь от совершенно ничтожного взаимодействия, связанного с возможностью возникновения виртуальных электронно-позитронных пар.

²⁾ См., например, «Теория поля», 2-е изд., § 52.

а число колебаний с абсолютной величиной волнового вектора в интервале df есть соответственно:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi f^2 df.$$

Вводя частоту $\omega = cf$ и умножая на 2 (два независимых направления поляризации колебаний), получим число квантовых состояний фотонов с частотами в интервале между ω и $\omega + d\omega$:

$$\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \quad (60,3)$$

Умножив распределение (60,2) на эту величину, найдём число фотонов в данном интервале частот:

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (60,4)$$

а умножив ещё на $\hbar\omega$, получим энергию излучения, заключённую в этом участке спектра:

$$dE_\omega = \frac{Vh}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (60,5)$$

Эта формула для спектрального распределения энергии чёрного излучения называется *формулой Планка* (1900 г.). Будучи выражена через длины волн $\lambda = 2\pi c/\omega$, она имеет вид

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 chV}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{2\pi\hbar c/kT\lambda} - 1}. \quad (60,6)$$

При малых частотах ($\hbar\omega \ll kT$) формула (60,5) даёт:

$$dE_\omega = V \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (60,7)$$

Это есть так называемая *формула Рэлея-Джинса*. Обратим внимание на то, что она не содержит квантовой постоянной \hbar и может быть получена умножением «числа собственных колебаний» (60,3) на kT ; в этом смысле она соответствует классической статистике, в которой на каждую «колебательную степень свободы» должна приходиться энергия kT (закон равнораспределения, § 44).

В обратном предельном случае больших частот ($\hbar\omega \gg kT$) формула (60,5) даёт:

$$dE_\omega = V \frac{h}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega. \quad (60,8)$$

Это — так называемая *формула Вина*.

На рис. 6 изображён график функции $\frac{x^3}{e^x - 1}$, отвечающей распределению (60,5).

«Плотность» спектрального распределения энергии чёрного излучения по частотам $\frac{dE_\omega}{d\omega}$ имеет максимум при частоте $\omega = \omega_m$, определяющейся равенством

$$\frac{h\omega_m}{kT} = 2,822. \quad (60,9)$$

Таким образом, при повышении температуры положение максимума распределения смещается в сторону больших частот пропорцио-

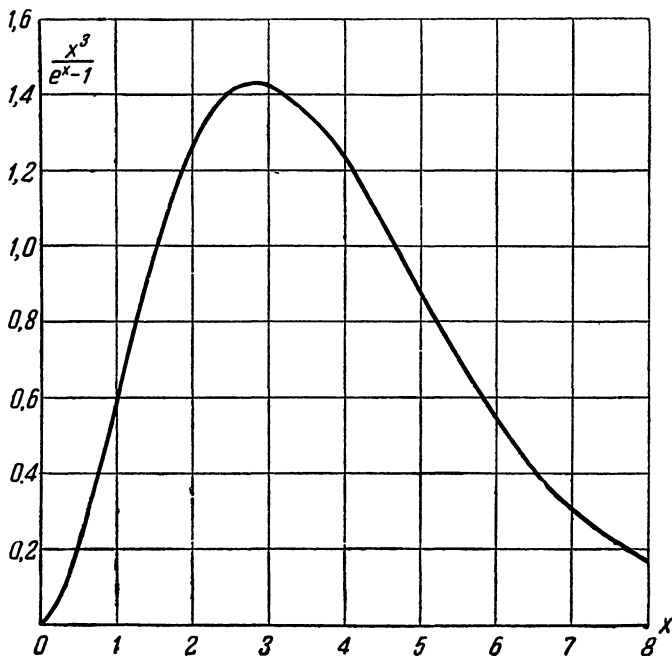


Рис. 6.

нально T (закон смещения, впервые полученный Б. Б. Голицыным)¹⁾.

¹⁾ «Плотность» распределения по длинам волн $dE_\lambda/d\lambda$ тоже имеет максимум, но при ином значении аналогичного отношения

$$\frac{2\pi hc}{kT\lambda_m} = 4,965.$$

Таким образом, точка максимума (λ_m) распределения по длинам волн смещается обратно пропорционально температуре.

Вычислим термодинамические величины чёрного излучения. При $\mu = 0$ свободная энергия F совпадает с Ω (так как $F = \Phi - PV = N\mu + \Omega$). Согласно формуле (53,4), в которой полагаем $\mu = 0$ и переходим обычным образом (с помощью (60,3)) от суммирования к интегрированию, получаем:

$$F = kT \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) d\omega. \quad (60,10)$$

Вводя переменную интегрирования $x = \hbar\omega/kT$ и интегрируя по частям, получим:

$$F = -V \frac{(kT)^4}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Стоящий здесь интеграл равен $\pi^4/15$ (см. сноску на стр. 189). Таким образом,

$$F = -V \frac{\pi^2 (kT)^4}{45 (\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4, \quad (60,11)$$

где

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{э}}{\text{сек}^3 \cdot \text{град}^4} \quad (60,12)$$

называется *постоянной Стефана-Больцмана*.

Энтропия $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ равна

$$S = \frac{16\sigma}{3c} VT^3. \quad (60,13)$$

Она пропорциональна кубу температуры. Полная энергия излучения $E = F + TS$ равна

$$E = \frac{4\sigma}{c} VT^4 = -3F. \quad (60,14)$$

Это выражение можно было бы, разумеется, получить и непосредственным интегрированием распределения (60,5). Таким образом, полная энергия чёрного излучения пропорциональна четвёртой степени температуры — *закон Больцмана*.

Теплоёмкость излучения $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ равна

$$C_v = \frac{16\sigma}{c} T^3 V, \quad (60,15)$$

т. е. пропорциональна кубу температуры. Наконец, давление

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad (60,16)$$

$$PV = \frac{E}{3}. \quad (60,17)$$

Как и должно быть, для газа фотонов получается то же предельное выражение для давления, что и у ультрарелятивистского электронного газа (§ 58)¹⁾; соотношение (60,17) является непосредственным следствием линейной зависимости ($e = cp$) между энергией и импульсом частицы.

Полное число фотонов в чёрном излучении есть

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \frac{V (kT)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Стоящий здесь интеграл выражается через ζ -функцию от аргумента 3 (см. сноску на стр. 189; $\zeta(3) = 1,202\dots$). Таким образом,

$$N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 V = 0,244 \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 V. \quad (60,18)$$

При адиабатическом расширении (или сжатии) газа фотонов объём и температура связаны друг с другом соотношением $VT^3 = \text{const.}$ В силу (60,16) давление и объём связаны при этом соотношением $PV^{1/3} = \text{const.}$ Сравнивая с (58,8), мы видим, что уравнение адиабаты газа фотонов совпадает (как и следовало ожидать) с адиабатой ультрарелятивистского электронного газа.

Рассмотрим какое-либо тело, находящееся в тепловом равновесии с окружающим его чёрным излучением. Тело непрерывно отражает и поглощает падающие на него фотоны и в то же время само излучает новые, причём в равновесии все эти процессы взаимно компенсируются таким образом, чтобы распределение фотонов по частотам и направлениям оставалось в среднем неизменным.

Благодаря полной изотропии чёрного излучения из каждого элемента его объёма исходит равномерно во все стороны поток энергии. Введём обозначение

$$e_0(\omega) = \frac{1}{4\pi V} \frac{dE_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)} \quad (60,19)$$

для «спектральной плотности» чёрного излучения, отнесённой к единице объёма и единичному интервалу телесных углов. Тогда плотность потока энергии с частотами в интервале $d\omega$, исходящего из каждой точки в элемент телесного угла $d\omega$, будет:

$$ce_0(\omega) d\omega d\omega.$$

Поэтому энергия излучения (с частотами в $d\omega$), падающего в единицу времени на единицу площади поверхности тела под углом θ к её нормали, есть

$$ce_0(\omega) \cos \theta d\omega d\omega, \quad d\omega = 2\pi \sin \theta d\theta.$$

¹⁾ Существование светового давления было впервые доказано экспериментально П. Н. Лебедевым (1900).

Обозначим посредством $A(\omega, \theta)$ «поглощательную способность» тела как функцию частоты излучения и направления его падения; эта величина определяется как доля падающей на поверхность тела энергии излучения данного интервала частоты, поглощаемая этим телом, причём в эту долю не включается излучение, прошедшее насквозь через тело, если таковое имеется. Тогда количество поглощённого (в 1 сек. на 1 см^2 поверхности) излучения будет:

$$ce_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta d\omega d\theta. \quad (60,20)$$

Предположим, что тело не рассеивает излучения и не флуоресцирует, т. е. отражение происходит без изменения угла θ и частоты. Кроме того, будем считать, что излучение не проходит сквозь тело; иначе говоря, всё неотражённое излучение полностью поглощается. Тогда количество излучения (60,20) должно компенсироваться излучением, испускаемым самим телом в тех же направлениях и с теми же частотами. Обозначив интенсивность испускания (с 1 см^2 поверхности) посредством $J(\omega, \theta) d\omega d\theta$ и приравнявая её поглощаемой энергии, получим следующее соотношение:

$$J(\omega, \theta) = ce_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta. \quad (60,21)$$

Функции $J(\omega, \theta)$ и $A(\omega, \theta)$, разумеется, различны для разных тел. Мы видим, однако, что их отношение оказывается не зависящей от свойств тела универсальной функцией частоты и направления:

$$\frac{J(\omega, \theta)}{A(\omega, \theta)} = ce_0(\omega) \cos \theta,$$

определяющей распределением энергии в спектре чёрного излучения (при температуре, равной температуре тела); это утверждение составляет содержание так называемого закона Кирхгофа.

Если тело рассеивает свет, то закон Кирхгофа может быть сформулирован лишь более ограниченным образом. Поскольку отражение в этом случае происходит с изменением угла θ , то, исходя из условия равновесия, можно требовать лишь равенства поглощаемого со всех сторон излучения (данной частоты) полному испусканию телом во все стороны:

$$\int J(\omega, \theta) d\theta = ce_0(\omega) \int A(\omega, \theta) \cos \theta d\theta. \quad (60,22)$$

Угол θ меняется, вообще говоря, и в том случае, когда излучение может проходить насквозь через тело (благодаря преломлению при входе в тело и при выходе из него). В этом случае соотношение (60,22) должно ещё быть проинтегрировано по всей поверхности тела; функции $A(\omega, \theta)$ и $J(\omega, \theta)$ зависят при этом не только от вещества тела, но и от его формы и точки поверхности.

Наконец, при наличии рассеяния, сопровождающегося изменением частоты (флуоресценция), закон Кирхгофа имеет место лишь для полных интегралов как по направлениям, так и по частотам

излучения:

$$\iint J(\omega, \theta) d\omega d\omega = c \iint e_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta d\omega d\omega. \quad (60,23)$$

Тело, полностью поглощающее всё падающее на него излучение, называется *абсолютно чёрным*¹⁾. Для такого тела по определению $A(\omega, \theta) = 1$, и его испускательная способность полностью определяется функцией

$$J_0(\omega, \theta) = ce_0(\omega) \cos \theta, \quad (60,24)$$

одинаковой для всех абсолютно чёрных тел. Отметим, что интенсивность испускания абсолютно чёрного тела весьма просто зависит от направления — она пропорциональна косинусу угла с нормалью к поверхности тела. Полная интенсивность испускания абсолютно чёрного тела J_0 получается интегрированием (60,24) по всем частотам и всем телесным углам в полусфере:

$$J_0 = c \int_0^{\infty} e_0(\omega) d\omega \cdot \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{cE}{4V},$$

где E определяется формулой (60,14). Таким образом,

$$J_0 = \sigma T^4, \quad (60,25)$$

т. е. полная интенсивность испускания абсолютно чёрного тела пропорциональна четвёртой степени его температуры.

Наконец, рассмотрим излучение, не находящееся в тепловом равновесии, причём неравновесным может быть как спектральное распределение излучения, так и его распределение по направлениям. Пусть $e(\omega, \mathbf{n}) d\omega d\omega$ есть пространственная плотность этого излучения в спектральном интервале $d\omega$ и с направлениями \mathbf{n} волнового вектора в элементе телесного угла $d\omega$. Можно ввести понятие о температуре излучения в каждом отдельном небольшом интервале частот и направлений как о температуре, при которой плотность $e(\omega, \mathbf{n})$ равна значению, даваемому формулой Планка, т. е.

$$e(\omega, \mathbf{n}) = e_0(\omega).$$

Обозначив эту температуру как $T_{\omega, \mathbf{n}}$, будем иметь:

$$kT_{\omega, \mathbf{n}} = \frac{\hbar\omega}{\ln \left\{ 1 + \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3} \frac{1}{e(\omega, \mathbf{n})} \right\}}. \quad (60,26)$$

¹⁾ Такое тело может быть осуществлено в виде полости с хорошо поглощающими внутренними стенками, снабжённой маленьким отверстием. Всякий луч, падающий извне в это отверстие, мог бы снова попасть в него и выйти наружу, лишь претерпев многократное отражение от стенок полости. Поэтому при достаточно малых размерах отверстия полость будет поглощать практически всё падающее на отверстие излучение, и таким образом, поверхность отверстия будет представлять собой абсолютно чёрное тело,

Представим себе абсолютно чёрное тело, излучающее в окружающее (пустое) пространство. Излучение свободно распространяется вдоль прямолинейных лучей и вне тела уже не будет находиться в тепловом равновесии, — оно отнюдь не будет изотропным по всем направлениям, каковым должно быть равновесное излучение. Поскольку фотоны распространяются в пустоте, не взаимодействуя друг с другом, мы имеем основания для строгого применения теоремы Лиувилля к функции распределения фотонов в их фазовом пространстве, т. е. по координатам и компонентам волнового вектора¹⁾. Согласно этой теореме функция распределения остаётся постоянной вдоль фазовых траекторий. Но функция распределения совпадает, с точностью до зависящего от частоты множителя, с пространственной плотностью излучения $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ данной частоты и направления. Поскольку частота излучения тоже не меняется при его распространении, мы можем сформулировать следующий важный результат: во всяком элементе телесного угла, в котором (из данной точки пространства) распространяется излучение, плотность излучения $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ будет равна плотности, которую оно имело внутри испускающего его чёрного тела, т. е. плотности $e_0(\omega)$ чёрного излучения. В то время, однако, как в равновесном излучении такая плотность существует для всех направлений, здесь она будет иметь место лишь для некоторого избранного интервала направлений.

Определяя температуру неравновесного излучения согласно (60,26), мы можем выразить этот результат иначе, сказав, что температура $T_{\omega, \mathbf{n}}$ будет равна температуре T излучающего чёрного тела для всех направлений, в которых (в каждой данной точке пространства) вообще имеется распространяющееся излучение. Если же определять температуру излучения по усреднённой по всем направлениям плотности, то она окажется, разумеется, ниже температуры чёрного тела.

Все эти следствия теоремы Лиувилля полностью сохраняют свою силу и в случае наличия отражающих зеркал и преломляющих линз — при соблюдении, конечно, условий применимости геометрической оптики. С помощью линз или зеркал можно сфокусировать излучение, т. е. увеличить диапазон направлений, по которым идут лучи (в данную точку пространства). Тем самым можно повысить среднюю температуру излучения в этой точке; однако, как это вытекает из сказанного выше, никоим образом нельзя сделать её выше температуры чёрного тела, из которого это излучение было испущено.

¹⁾ Рассматривая предельный случай геометрической оптики, мы можем говорить о координатах фотона.

ГЛАВА VI

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ТЕЛА

§ 61. Твёрдые тела. Низкие температуры

Другим объектом, к которому могут быть с успехом применены статистические методы вычисления термодинамических величин, являются твёрдые тела. Характерная особенность этих тел заключается в том, что атомы в них совершают лишь малые колебания около некоторых положений равновесия — «узлов» кристаллической решётки. Взаимное расположение узлов, соответствующее тепловому равновесию тела, является избранным, т. е. выделенным из всех других возможных распределений, а следовательно, правильным. Другими словами, в тепловом равновесии твёрдое тело должно быть *кристаллическим*.

Наряду с кристаллами в природе существуют также и аморфные твёрдые тела, в которых атомы колеблются вокруг хаотически расположенных точек. С термодинамической точки зрения такие тела метастабильны и с течением времени должны были бы закристаллизоваться. Фактически, однако, времена релаксации столь велики, что аморфные тела практически неограниченно долгое время ведут себя как устойчивые. Все нижеследующие вычисления в равной степени относятся как к кристаллическим, так и к аморфным телам. Разница заключается лишь в том, что к аморфным телам в силу их неравновесности не применима теорема Нернста, и при $T \rightarrow 0$ их энтропия стремится к отличному от нуля значению. Поэтому для аморфных тел к полученной ниже формуле (61,7) для энтропии должна была бы быть прибавлена некоторая постоянная S_0 (а к свободной энергии — соответствующий член — TS_0); эту мало существенную постоянную, не отражающуюся, в частности, на теплоёмкости тела, мы будем опускать.

«Остаточная» энтропия, не исчезающая при $T \rightarrow 0$, может наблюдаться и у кристаллических твёрдых тел в связи с явлением так называемого *упорядочения* кристаллов. Если число узлов кристаллической решётки, в которых могут находиться атомы данного рода, совпадает с числом этих атомов, то около каждого узла находится по атому; другими словами, вероятность нахождения вблизи каждого из узлов какого-либо атома (данного рода) равна единице. Такие кристаллы

называют *вполне упорядоченными*. Существуют, однако, кристаллы, в которых атомы могут находиться не только на «своих» местах (т. е. местах, которые они занимают при полном упорядочении), но и на некоторых «чужих» местах. В таком случае число узлов, на которых может оказаться атом данного рода, превышает число этих атомов; при этом, очевидно, вероятность нахождения атомов данного рода как в старых, так и в новых узлах будет отлична от единицы.

Так, например, твёрдая окись углерода представляет собой молекулярный кристалл, в котором молекула CO может иметь две противоположные ориентации, получающиеся друг из друга путём взаимной перестановки атомов C и O; число мест, на которых могут находиться атомы C (или O), в этом случае вдвое больше числа этих атомов.

В состоянии полного термодинамического равновесия при абсолютном нуле температуры всякий кристалл должен быть вполне упорядоченным, и атомы каждого рода должны занимать вполне определённые места. Однако благодаря медленности процессов перестройки решётки — в особенности при низких температурах — кристалл, не вполне упорядоченный при высокой температуре, может фактически остаться таковым и при очень низких температурах. Такое «замерзание» неупорядоченности приводит к появлению в энтропии кристалла постоянного остаточного члена. Так, в приведённом выше примере кристалла CO, если молекулы CO занимают с равной вероятностью обе ориентации, остаточная энтропия будет равна $S_0 = k \ln 2$.

Согласно классической механике при абсолютном нуле все атомы неподвижны, а потенциальная энергия их взаимодействия должна быть в равновесии минимальна. Поэтому при достаточно низких температурах атомы должны во всяком случае совершать лишь малые колебания, т. е. все тела должны быть твёрдыми. В действительности, однако, квантовые эффекты могут обусловить исключения из этого правила. Таковым является жидкий гелий — единственное вещество, которое остаётся жидким при абсолютном нуле (при давлениях ниже 25 атмосфер); все другие вещества затвердевают значительно раньше, чем становятся существенными квантовые эффекты в них ¹⁾.

Заметим, что для того, чтобы тело было твёрдым, его температура должна быть достаточно низка. Величина kT во всяком случае должна быть мала по сравнению с энергией взаимодействия атомов (фактически при более высоких температурах все твёрдые тела плавятся или разлагаются). С этим и связан тот факт, что колебания атомов твёрдого тела вокруг их положений равновесия всегда малы.

Пусть N есть число молекул тела, ν — число атомов в одной молекуле. Тогда полное число атомов есть $N\nu$. Из общего числа $3N\nu$

¹⁾ Квантовые эффекты становятся существенными, когда де-бройлевская длина волны, соответствующая тепловому движению атомов, становится сравнимой с межатомными расстояниями. В жидком гелии это наступает при 2—3° К.

степеней свободы три соответствуют поступательному и три вращательному движению тела как целого. Поэтому число колебательных степеней свободы есть $3N$ — 6; однако в силу того, что величина $3N$ огромна, можно, конечно, пренебречь числом 6 и считать число колебательных степеней свободы равным просто $3N$.

Подчеркнём, что при рассмотрении твёрдых тел мы не будем здесь вовсе учитывать «внутренних» (электронных) степеней свободы атомов. Поэтому если эти степени свободы существенны (как это может иметь место, например, у металлов), то все нижеследующие формулы будут относиться лишь к той (как говорят, «решёточной») части термодинамических величин твёрдого тела, которая связана с колебаниями атомов. Для получения полных значений этих величин к «решёточной» части должна была бы быть прибавлена «электронная» часть (см. об этом § 69).

С механической точки зрения систему с $3N$ колебательными степенями свободы можно рассматривать как совокупность $3N$ независимых осцилляторов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию. Термодинамические величины, связанные с одной колебательной степенью свободы, были уже вычислены нами в § 49. На основании этих формул мы можем непосредственно написать свободную энергию твёрдого тела в виде ¹⁾

$$F = Ne_0 + kT \sum_{\alpha} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{kT}} \right). \quad (61,1)$$

Суммирование производится по всем $3N$ нормальным колебаниям, которые нумеруются индексом α . Мы добавили к сумме по колебаниям член Ne_0 , представляющий собой энергию взаимодействия всех атомов тела в положении равновесия (точнее — в состоянии «нулевых» колебаний); эта энергия, очевидно, пропорциональна числу N молекул тела, так что e_0 есть энергия, отнесённая к одной молекуле. Необходимо иметь в виду, что e_0 , вообще говоря, не постоянно, а является функцией плотности (или удельного объёма) тела: при изменении объёма меняются межатомные расстояния, а с ними и энергия взаимодействия атомов. От температуры же при заданном объёме e_0 не зависит: $e_0 = e_0(V/N)$.

Остальные термодинамические величины могут быть обычным образом получены из свободной энергии.

Рассмотрим предельный случай низких температур. При малых kT в сумме по α играют роль лишь члены с малыми частотами: $\hbar \omega_{\alpha} \sim kT$. Но колебания малых частот представляют собой, как известно, не что иное, как обычные звуковые волны. Длина звуковой волны свя-

¹⁾ Квантование колебаний впервые было привлечено для вычисления термодинамических величин твёрдого тела Эйнштейном (1907).

зана с частотой посредством $\lambda \sim \frac{u}{\omega}$, где u — скорость звука. В звуковых волнах длина волны велика по сравнению с постоянной решётки a ($\lambda \gg a$); это значит, что $\omega \ll \frac{u}{a}$. Другими словами, для того чтобы можно было рассматривать колебания как звуковые волны, температура должна удовлетворять условию, которое можно написать в виде

$$kT \ll \frac{hu}{a}. \quad (61,2)$$

Предположим, что тело изотропно (аморфное твёрдое тело). Как известно, в изотропном твёрдом теле возможно распространение продольных звуковых волн (скорость которых обозначим посредством u_l) и поперечных волн с двумя независимыми направлениями поляризации (и одинаковой скоростью распространения u_t). Частота этих волн связана с абсолютной величиной волнового вектора f линейным соотношением $\omega = u_l f$ или $\omega = u_t f$.

Число «собственных колебаний» в спектре звуковых волн с абсолютной величиной волнового вектора в интервале df и с данной поляризацией есть

$$V \frac{4\pi f^2 df}{(2\pi)^3},$$

где V — объём тела. Полагая для одной из трёх независимых поляризаций $f = \omega/u_l$ и для двух других $f = \omega/u_t$, найдём, что всего в интервале $d\omega$ имеется следующее число колебаний:

$$V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^3} \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right). \quad (61,3)$$

Введём некоторую среднюю скорость звука \bar{u} согласно формуле

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3}.$$

Тогда выражение (61,3) напишется в виде

$$V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^3 \bar{u}^3}. \quad (61,4)$$

В таком виде оно применимо не только к изотропным телам, но и к кристаллам, причём под $\bar{u} = \bar{u}(V/N)$ надо понимать определённым образом усреднённую скорость распространения звука в кристалле. Определение закона усреднения требует решения задачи теории упругости о распространении звука в кристалле данной симметрии.

С помощью выражения (61,4) совершаем в (61,1) переход от суммирования к интегрированию и получаем:

$$F = N\varepsilon_0 + kT \frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}) \omega^2 d\omega \quad (61,5)$$

(вследствие быстрой сходимости интеграла при малых kT интегрирование можно производить в пределах от 0 до ∞). Это выражение (отвлекаясь от члена $N\varepsilon_0$) отличается от формулы (60,10) для свободной энергии чёрного излучения лишь заменой скорости света c на скорость звука \bar{u} и лишним множителем $3/2$. Такая аналогия здесь вполне естественна. Действительно, частота звуковых колебаний связана с их волновым вектором таким же линейным соотношением, какое справедливо для фотонов. Целые же числа ν_α в уровнях энергии $\sum_\alpha \nu_\alpha \hbar\omega_\alpha$ системы звуковых осцилляторов можно рассматривать как «числа заполнения» различных «квантовых состояний» с энергиями $\varepsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha$, причём значения этих чисел произвольны (как в статистике Бозе). Появление лишнего множителя $3/2$ в (61,5) связано с тем, что звуковые колебания обладают тремя возможными направлениями поляризации вместо двух у фотонов.

Таким образом, мы можем, не производя заново вычислений, воспользоваться выражением (60,11), полученным в § 60 для свободной энергии чёрного излучения, заменив в нём c на \bar{u} и умножив его на $3/2$. Свободная энергия твёрдого тела равна, следовательно,

$$F = N\varepsilon_0 - V \frac{\pi^2 (kT)^4}{30 (\hbar\bar{u})^3}. \quad (61,6)$$

Энтропия тела

$$S = V \frac{2\pi^2 k (kT)^3}{15 (\hbar\bar{u})^3}, \quad (61,7)$$

его энергия

$$E = N\varepsilon_0 + V \frac{\pi^2 (kT)^4}{10 (\hbar\bar{u})^3}, \quad (61,8)$$

а теплоёмкость

$$C = \frac{2\pi^2 k}{5 (\hbar\bar{u})^3} (kT)^3 V. \quad (61,9)$$

Таким образом, теплоёмкость твёрдого тела при низких температурах пропорциональна кубу температуры (*Дебай*, 1912)¹⁾. Мы пишем теплоёмкость просто как C (не различая C_v и C_p), поскольку при

1) Напомним, что при наличии «электронных степеней свободы» эти формулы определяют лишь «решёточную» часть термодинамических величин. Впрочем, даже при наличии «электронной части» (у металлов) последняя начинает сказываться, например, в теплоёмкости лишь при температурах в несколько градусов.

низких температурах разность $C_p - C_v$ есть величина более высокого порядка малости, чем сама теплоёмкость (см. § 23; в данном случае $S \propto T^3$ и потому $C_p - C_v \propto T^4$).

Для твёрдых тел с простой кристаллической решёткой (элементы и простые соединения) закон T^3 для теплоёмкости фактически начинается выполняться при температурах порядка десятков градусов. Для тел же со сложной решёткой можно ожидать удовлетворительного соблюдения этого закона лишь при значительно более низких температурах.

§ 62. Твёрдые тела. Высокие температуры

Обратимся теперь к обратному предельному случаю высоких температур (по порядку величины $kT \gg hu/a$, a — постоянная решётки). В этом случае можно положить:

$$1 - e^{-\frac{h\omega_\alpha}{kT}} \simeq \frac{h\omega_\alpha}{kT},$$

и формула (61,1) приобретает вид

$$F = N\varepsilon_0 + kT \sum_{\alpha} \ln \frac{h\omega_\alpha}{kT}. \quad (62,1)$$

В сумме по α всего $3Nv$ слагаемых; вводим «среднюю геометрическую» частоту $\bar{\omega}$ согласно определению

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nv} \sum_{\alpha} \ln \omega_\alpha. \quad (62,2)$$

Тогда для свободной энергии твёрдого тела получим формулу

$$F = N\varepsilon_0 - 3NvkT \ln kT + 3NvkT \ln \bar{\omega}. \quad (62,3)$$

Средняя частота $\bar{\omega}$, как и \bar{u} , есть некоторая функция от плотности: $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N)$.

Из (62,3) находим энергию тела $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$:

$$E = N\varepsilon_0 + 3NvkT. \quad (62,4)$$

Случай высоких температур соответствует классическому рассмотрению колебаний атомов; естественно поэтому, что формула (62,4) полностью согласуется с законом равнораспределения (§ 44): на каждую из $3Nv$ колебательных степеней свободы приходится в энергии по доле kT (отвлекаясь от постоянной $N\varepsilon_0$).

Для теплоёмкости имеем:

$$C = Nc = 3Nvk, \quad (62,5)$$

где $c = 3\nu k$ — теплоёмкость на одну молекулу. Мы снова пишем теплоёмкость просто как C , имея в виду, что у твёрдых тел разница между C_p и C_v вообще незначительна (см. конец § 64).

Таким образом, при достаточно высоких температурах теплоёмкость твёрдого тела постоянна, причём зависит только от числа атомов в теле. В частности, должна быть одинакова и равна $3k$ атомная теплоёмкость различных элементов ($\nu = 1$) — так называемый закон Дюлонга и Пти. При обычных температурах этот закон удовлетворительно соблюдается для многих элементов. Формула (62,5) выполняется при высоких температурах и для ряда простых соединений; для сложных же соединений это предельное значение теплоёмкости, вообще говоря, фактически не достигается (плавление вещества или его разложение наступают раньше).

Подставляя (62,5) в (62,3) и (62,4), напомним свободную энергию и энергию твёрдого тела в виде

$$F = N\varepsilon_0 - NcT \ln kT + NcT \ln \bar{h}\omega, \quad (62,6)$$

$$E = N\varepsilon_0 + NcT. \quad (62,7)$$

Энтропия $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ равна

$$S = Nc \ln kT - Nc \ln \frac{\bar{h}\omega}{e}. \quad (62,8)$$

Формулу (62,1) можно, конечно, вывести и непосредственно из классической статистики, исходя из общей формулы (31,5):

$$F = -kT \ln \int e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} d\Gamma. \quad (62,9)$$

В случае твёрдого тела интегрирование по координатам в этом интеграле производится следующим образом: каждый атом рассматривается как находящийся вблизи определённого узла решётки, и интегрирование по его координатам производится лишь по небольшой области вокруг этого узла; ясно, что все точки определённой таким образом области интегрирования соответствуют физически различным микросостояниям, и никакого дополнительного множителя в интеграл вводить не надо¹⁾.

Подставляем в (62,9) энергию, выраженную через координаты и импульсы нормальных колебаний:

$$E(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2), \quad (62,10)$$

а $d\Gamma$ пишем в виде

$$d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N\nu}} \prod_{\alpha} dp_{\alpha} dq_{\alpha}.$$

¹⁾ Как это надо было делать в случае газа, где интегрирование по координатам каждой частицы производилось по всему объёму (см. конец § 31).

Тогда интеграл разбивается на произведение $3N\nu$ одинаковых интегралов вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2}{2kT} \right\} dp_\alpha dq_\alpha = \frac{2\pi kT}{\omega_\alpha},$$

в результате чего получается формула (62,1) (ввиду быстрой сходимости интеграла интегрирование по dq_α можно распространить от $-\infty$ до $+\infty$).

При достаточно высоких температурах (если только твёрдое тело при этих температурах ещё не плавится или не разлагается) могут стать заметными эффекты ангармоничности колебаний атомов. Характер влияния этих эффектов на термодинамические величины тела можно выяснять следующим образом (ср. аналогичные вычисления для газов в § 49). При учёте следующих (после квадратичных) членов разложения потенциальной энергии колебаний по степеням q_α будем иметь:

$$E(p, q) = f_2(p, q) + f_3(q) + f_4(q) + \dots,$$

где $f_2(p, q)$ обозначает гармоническое выражение (62,10) (квадратичная форма q_α и p_α), а $f_3(q)$, $f_4(q)$, ... — однородные формы всех координат q_α соответственно третьей, четвёртой и т. д. степеней. Деля в статистическом интеграле в (62,9) подстановку $q_\alpha = q'_\alpha \sqrt{T}$, $p_\alpha = p'_\alpha \sqrt{T}$, получим:

$$Z = \int' e^{-\frac{E(p, q)}{kT}} d\Gamma = T^{3N\nu} \int' \exp \{ -f_2(p', q') - \sqrt{T} f_3(q') - T f_4(q') - \dots \} d\Gamma.$$

Мы видим, что при разложении подинтегрального выражения по степеням температуры все нечётные степени \sqrt{T} войдут умноженными на нечётные функции координат, обращающиеся в нуль при интегрировании по координатам. Поэтому Z представится в виде ряда $Z = Z_0 + TZ_1 + T^2 Z_2 + \dots$, содержащего лишь целые степени температуры. При подстановке в (62,9) первый поправочный член к свободной энергии будет, следовательно, иметь вид

$$F_{\text{анг}} = AT^2, \quad (62,11)$$

т. е. пропорционален квадрату температуры. В теплоёмкости он приводит к поправке, пропорциональной первой степени температуры ¹⁾. Подчеркнём, что разложение, о котором здесь идёт речь, есть по существу разложение по степеням всегда малого отношения kT/ε_0 , а, конечно, не по степеням отношения $kT/\hbar\omega$, которое в данном случае велико.

¹⁾ Эта поправка обычно отрицательна (чему соответствует $A > 0$ в (62,11)).

ЗАДАЧИ

1. Определить максимальную работу, которую можно получить от двух одинаковых твёрдых тел (с температурами T_1 и T_2) при выравнивании их температур.

Решение. Решение совершенно аналогично решению задачи 12 § 43. Находим:

$$|R|_{\max} = Nc (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

2. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью твёрдого тела при охлаждении его от температуры T до температуры среды T_0 (при неизменном объёме).

Решение. По формуле (20,3) найдём:

$$|R|_{\max} = Nc (T - T_0) + Nc T_0 \ln \frac{T}{T_0}.$$

§ 63. Интерполяционная формула Дебая

Таким образом, в обоих предельных случаях — низких и высоких температур — оказывается возможным произвести достаточно полное вычисление термодинамических величин твёрдого тела. В промежуточной же области температур такое вычисление невозможно, так как сумма по частотам в (61,1) существенно зависит от конкретного распределения частот по всему спектру колебаний данного тела.

Вследствие этого представляет интерес построение единой интерполяционной формулы, которая давала бы правильные значения термодинамических величин в обоих предельных случаях. Решение задачи об отыскании такой формулы, разумеется, неоднозначно. Однако следует ожидать, что разумным образом построенная интерполяционная формула будет, по крайней мере качественно, правильно описывать поведение тела и во всей промежуточной области.

Вид термодинамических величин твёрдого тела при низких температурах определяется распределением (61,4) частот в спектре колебаний. При высоких же температурах существенно, что возбуждены все $3N\nu$ колебаний. Поэтому для построения искомой интерполяционной формулы естественно исходить из модели, в которой на всём протяжении спектра колебаний частоты распределены по закону (61,4) (который в действительности справедлив лишь для малых частот), причём спектр, начинаясь от $\omega = 0$, обрывается при некоторой конечной частоте $\omega = \omega_m$; последняя определяется условием равенства полного числа колебаний правильному значению $3N\nu$:

$$\frac{3V}{2\pi^2 u^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2 u^3} = 3N\nu,$$

откуда

$$\omega_m = u \left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V} \right)^{1/3} \quad (63,1)$$

Таким образом, распределение частот в рассматриваемой модели даётся формулой

$$9N\nu \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3} \quad (\omega \leq \omega_m) \quad (63,2)$$

для числа колебаний с частотами в интервале $d\omega$ (мы выразили \bar{u} через ω_m).

Переходя в (61,1) от суммы к интегралу, получим теперь:

$$F = N\varepsilon_0 + kT \frac{9N\nu}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 \ln(1 - e^{-\frac{h\omega}{kT}}) d\omega.$$

Введём так называемую *дебаевскую* или *характеристическую температуру* тела Θ , определив её посредством

$$k\Theta = h\omega_m \quad (63,3)$$

(Θ есть, разумеется, функция плотности тела). Тогда

$$F = N\varepsilon_0 + 9N\nu kT \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} z^2 \ln(1 - e^{-z}) dz. \quad (63,4)$$

Интегрируя по частям и вводя «*функцию Дебая*»

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \quad (63,5)$$

можно переписать эту формулу в виде

$$F = N\varepsilon_0 + N\nu kT \left[3 \ln(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right]. \quad (63,6)$$

Для энергии $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$ получим отсюда

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu kTD\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad (63,7)$$

и для теплоёмкости

$$C = 3N\nu k \left\{ D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T} D'\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right\}. \quad (63,8)$$

На рис. 7 дан график зависимости $\frac{C}{3N\nu k}$ от $\frac{T}{\Theta}$.

Формулы (63,6—8) и представляют собой искомые интерполяционные формулы для термодинамических величин твёрдого тела (*Дебай*, 1912).

Легко видеть, что в обоих предельных случаях эти формулы действительно дают правильные результаты. При $T \ll \Theta$ (низкие температуры) аргумент функции Дебая $\frac{\Theta}{T}$ велик. В первом приближении можно заменить x на ∞ в верхнем пределе интеграла в опре-

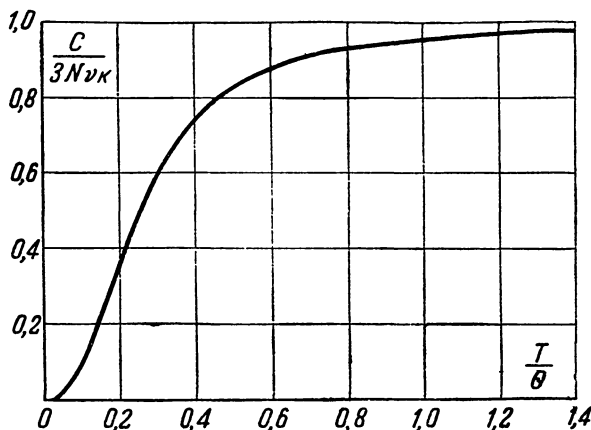


Рис. 7.

делении (63,5) функции $D(x)$; получающийся определённый интеграл равен $\pi^4/15$, так что ¹⁾

$$D(x) \cong \frac{\pi^4}{5x^3} \quad (x \gg 1).$$

Подставляя это в (63,8), получим:

$$C = \frac{12Nvk\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \quad (63,9)$$

что совпадает с (61,9). При высоких же температурах ($T \gg \Theta$) аргумент функции Дебая мал; при $x \ll 1$ в первом приближении $D(x) \cong 1$ ²⁾,

1) Заменяв интеграл \int_0^x на $\int_0^\infty - \int_x^\infty$, разлагая $(e^z - 1)^{-1}$ в подинтегральном выражении второго интеграла по степеням e^{-z} и интегрируя почленно, найдём, что при $x \gg 1$

$$D(x) = \frac{\pi^4}{5x^3} - 3e^{-x} \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{x}\right) \right\}.$$

Приведённое в тексте значение справедливо, следовательно, с точностью до экспоненциально малых членов.

2) При $x \ll 1$ прямое разложение подинтегрального выражения по степеням x и почленное интегрирование дают:

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \dots$$

и из (63,8) имеем: $C = 3Nvk$ опять в полном согласии с ранее полученным результатом (62,5) ¹⁾.

Полезно указать, что фактический ход функции $D(x)$ приводит к тому, что критерием применимости предельных законов для теплоёмкости является относительная величина T и $\Theta/4$: теплоёмкость можно считать постоянной при $T \gg \Theta/4$ и пропорциональной T^3 при $T \ll \Theta/4$ ²⁾.

Согласно формуле Дебая теплоёмкость есть некоторая универсальная функция отношения Θ/T . Другими словами, согласно этой формуле должны быть одинаковыми теплоёмкости различных тел, находящихся, как говорят, в «соответственных состояниях», т. е. обладающих одинаковыми Θ/T .

Формула Дебая хорошо (в той степени, в которой этого вообще можно требовать от интерполяционной формулы) передаёт ход теплоёмкости с температурой лишь у ряда тел с простыми кристаллическими решётками — у большинства элементов и у ряда простых соединений (например, галоидных солей). К телам с более сложной структурой она фактически неприменима; это вполне естественно, поскольку у таких тел спектр колебаний чрезвычайно сложен.

§ 64. Тепловое расширение твёрдых тел

Член, пропорциональный T^4 , в свободной энергии (61,6) при низких температурах можно рассматривать как малую добавку к $F_0 = N\varepsilon_0(V/N)$. С другой стороны, малая поправка к свободной энергии (при заданных V и T) равна малой поправке (при заданных P и T) к термодинамическому потенциалу Φ (см. (15,12)). Поэтому мы можем сразу написать:

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 (kT)^4 V_0(P)}{30 (\hbar u)^3}. \quad (64,1)$$

Здесь $\Phi_0(P)$ есть не зависящая от температуры часть термодинамического потенциала, $V_0(P)$ — объём, выраженный как функция от давления с помощью $P = -\frac{\partial F_0}{\partial V} = -N \frac{d\varepsilon_0}{dV}$, а $\bar{u} = \bar{u}(P)$ — средняя скорость звука, выраженная через давление с помощью того же соотно-

¹⁾ С точностью до следующего члена разложения теплоёмкость при высоких температурах даётся формулой

$$C = 3Nvk \left\{ 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \right\}.$$

²⁾ Укажем для примера значения Θ для ряда веществ, полученные из данных об их теплоёмкости: Рь: 90° , Аг: 210° , Аl: 400° , КВг: 180° , NaCl: 280° ; в особенности велико Θ у алмаза: $\sim 2000^\circ$.

шения. Зависимость объема тела от температуры определяется посредством $V = \frac{\partial \Phi}{\partial P}$:

$$V = V_0(P) - \frac{\pi^2 (kT)^4}{30h^3} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{u^3} \right). \quad (64,2)$$

Коэффициент теплового расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ равен

$$\alpha = - \frac{2\pi^2 k (kT)^3}{15h^3 V_0} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{u^3} \right). \quad (64,3)$$

Мы видим, что при низких температурах он пропорционален кубу температуры. Это обстоятельство, впрочем, заранее очевидно из теоремы Нернста (§ 23) и закона T^3 для теплоёмкости.

Аналогично при высоких температурах рассматриваем второй и третий члены в (62,6) как малую добавку к первому (для того чтобы тело было твёрдым, во всяком случае должно быть $kT \ll \varepsilon_0$) и получаем:

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT \ln kT + NcT \ln h\bar{\omega}(P). \quad (64,4)$$

Отсюда

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \quad (64,5)$$

Коэффициент теплового расширения есть

$$\alpha = \frac{Nc}{V_0 \bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \quad (64,6)$$

Он оказывается не зависящим от температуры.

При увеличении давления атомы в твёрдом теле сближаются, амплитуда их колебаний (при том же значении энергии) уменьшается; другими словами, увеличивается частота. Поэтому $\frac{d\bar{\omega}}{dP} > 0$, так что и $\alpha > 0$, т. е. твёрдые тела с увеличением температуры расширяются. Аналогичные рассуждения показывают, что коэффициент α из формулы (64,3) также положителен.

Наконец, воспользуемся указанным в конце предыдущего параграфа законом соответственных состояний. Утверждение, что теплоёмкость есть функция только от отношения T/Θ , эквивалентно утверждению, что, например, термодинамический потенциал есть функция вида

$$\Phi = \Phi_0(P) + \Theta f\left(\frac{T}{\Theta}\right). \quad (64,7)$$

При этом объём есть

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial P} = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP} \left(f - \frac{T}{\Theta} f' \right),$$

а коэффициент теплового расширения

$$\alpha = -\frac{T}{V_0 \Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''.$$

Аналогичным образом находим тепловую функцию $W = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}$

и теплоёмкость $C = \frac{\partial W}{\partial T}$:

$$C = -\frac{T}{\Theta} f''.$$

Сравнивая оба выражения (для C и для α), получим следующее соотношение:

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{d\Theta}{dP}. \quad (64,8)$$

Таким образом, в пределах применимости закона соответственных состояний отношение коэффициента теплового расширения к теплоёмкости твёрдого тела не зависит от температуры (*закон Грюнейзена*).

Мы уже упоминали выше, что в твёрдых телах разница между теплоёмкостями C_p и C_v весьма незначительна. В области низких температур это есть общее следствие теоремы Нернста, относящееся ко всем вообще телам. В области высоких температур имеем, воспользовавшись термодинамическим соотношением (16,9):

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -T \frac{\alpha^2 V_0^2}{\frac{dV_0}{dP}},$$

где $\alpha = \alpha(P)$ есть коэффициент теплового расширения (64,6). Мы видим, что разность $C_p - C_v$ пропорциональна T ; это по существу означает, что её разложение по степеням kT/ϵ_0 начинается с члена первого порядка, между тем как разложение самой теплоёмкости начинается с нулевого (постоянного) члена. Отсюда следует, что и при высоких температурах у твёрдых тел $C_p - C_v \ll C$.

§ 65. Фононы

В предыдущих параграфах мы рассматривали тепловое движение атомов твёрдого тела как совокупность нормальных малых колебаний кристаллической решётки. Рассмотрим свойства этих колебаний более подробно.

В каждой элементарной ячейке кристалла находится, вообще говоря, по нескольку атомов. Поэтому каждый атом надо определять заданием элементарной ячейки, в которой он находится, и номером n атома в ячейке. Положение элементарной ячейки можно определить

радиусом-вектором \mathbf{r}_s какой-нибудь определённой вершины ячейки; эти радиусы-векторы пробегают значения

$$\mathbf{r}_s = s_1 \mathbf{a}_1 + s_2 \mathbf{a}_2 + s_3 \mathbf{a}_3, \quad (65,1)$$

где s_1, s_2, s_3 — целые числа, а $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — основные периоды решётки (т. е. длины рёбер элементарной ячейки).

Обозначим посредством \mathbf{u}_n^s вектор смещения n -го атома в s -й ячейке при его колебаниях. Малые колебания всей совокупности атомов решётки (которую мы представляем себе неограниченной во всех направлениях, отвлекаясь от наличия у кристалла внешних граней) можно представить в виде линейной комбинации бегущих «монокроматических плоских волн» вида

$$\mathbf{u}_n^s = \mathbf{u}_n e^{i(\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}_s - \omega t)}. \quad (65,2)$$

Радиус-вектор \mathbf{r}_s в показателе пробегает дискретные значения (65,1), а комплексные амплитуды \mathbf{u}_n зависят только от индекса n , т. е. различны для разных атомов в одной и той же элементарной ячейке и одинаковы для соответствующих атомов в разных ячейках.

Каждой такой волне соответствует, можно сказать, $3r$ степеней свободы (r — число атомов в ячейке) — по числу независимых компонент r векторов \mathbf{u}_n . Соответственно, для каждого заданного значения волнового вектора \mathbf{f} частота ω может иметь $3r$, вообще говоря, различных значений. Другими словами, можно сказать, что частота $\omega = \omega(\mathbf{f})$ есть многозначная функция волнового вектора, обладающая $3r$ «ветвями».

Среди этих $3r$ ветвей должны быть такие, которые при больших (по сравнению с межатомными расстояниями) длинах волн соответствуют обычным упругим (т. е. звуковым) волнам в кристалле. Как известно из теории упругости, в кристалле, рассматриваемом как сплошное тело, могут распространяться волны трёх типов, различающихся зависимостью ω от \mathbf{f} , причём для всех трёх типов ω есть однородная функция первого порядка от компонент вектора \mathbf{f} и обращается в нуль при $\mathbf{f} = 0$. Следовательно, среди $3r$ ветвей функции $\omega(\mathbf{f})$ должны существовать три, в которых частота обращается в нуль вместе с \mathbf{f} , а при малых \mathbf{f} является однородной функцией первого порядка от компонент \mathbf{f} , т. е. имеет вид

$$\omega = \alpha(\mathbf{n}) f, \quad (65,3)$$

где $\alpha(\mathbf{n})$ — некоторая функция от направления вектора \mathbf{f} (\mathbf{n} есть единичный вектор в направлении \mathbf{f}). Эти три типа волн называются *упругими или акустическими*; они характеризуются тем, что решётка колеблется в целом как сплошная среда. В предельном случае бесконечно длинных волн эти колебания переходят в простое параллельное смещение всей решётки.

В остальных $3(r-1)$ типах волн частота не обращается в нуль при $f=0$, а, напротив, стремится при $f \rightarrow 0$ к постоянному пределу. Эти колебания решётки называются *оптическими*. В этом случае атомы в одной и той же ячейке движутся друг относительно друга, причём в предельном случае $f=0$ центр тяжести ячейки остаётся в покое. Очевидно, что если в каждой ячейке находится всего по одному атому, то оптических колебаний вообще не может быть.

Заметим, что все $3r-3$ предельные частоты (частоты при $f=0$) оптических колебаний не должны быть непременно отличными друг от друга. При определённых свойствах симметрии кристалла предельные частоты некоторых из ветвей оптических колебаний могут совпадать. Мы не станем заниматься здесь этим вопросом подробнее.

Если у какой-нибудь из оптических ветвей предельная частота не совпадает с частотой другой ветви, то частота $\omega(f)$ в этой ветви может быть разложена вблизи $f=0$ в ряд по степеням компонент f_i вектора f . Легко видеть, что это разложение может содержать только чётные степени f_i . Действительно, в силу симметрии механических уравнений движения по отношению к изменению знака времени, если возможно распространение некоторой волны (65,2), то возможно распространение такой же волны и в противоположном направлении. Но такое изменение направления эквивалентно изменению знака f . Следовательно, функции $\omega(f)$ должны быть чётными, $\omega(-f) = \omega(f)$, откуда и следует упомянутое утверждение. Таким образом, в рассматриваемом случае зависимость частоты оптических колебаний от волнового вектора вблизи $f=0$ имеет вид

$$\omega = \omega_0 + \sum_{i, k=x, y, z} \alpha_{ik} f_i f_k, \quad (65,4)$$

где ω_0 — предельная частота, а α_{ik} — некоторые постоянные.

Если же предельные частоты нескольких ветвей совпадают, то частоты $\omega(f)$ в этих ветвях, вообще говоря, не могут быть разложены по степеням f , поскольку точка $f=0$ является для них особой (точкой разветвления), а вблизи такой точки функция не может быть разложена в ряд. Можно только утверждать, что вблизи $f=0$ разность $\omega - \omega_0$ будет (в зависимости от симметрии кристалла) однородной функцией от f_i либо первого, либо второго порядка.

Волновой вектор f колебаний решётки обладает следующей важной особенностью. Вектор f входит в выражение (65,2) только через экспоненциальный множитель e^{ifrs} . Но этот множитель вообще не меняется при прибавлении к вектору f любого вектора вида

$$2\pi \mathbf{b}, \quad \mathbf{b} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3,$$

где \mathbf{b} — любой вектор обратной решётки (см. § 128), $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — основные периоды обратной решётки, p_1, p_2, p_3 — целые числа.

Мы приходим, таким образом, к результату, что волновой вектор колебаний решётки определён только с точностью до прибавления любого вектора обратной решётки, умноженного на 2π .

Поэтому в каждой ветви функции $\omega(\mathbf{f})$ достаточно рассматривать значения волнового вектора, лежащие в некотором определённом конечном интервале. Именно, если выбрать оси координат (в общем случае косоугольные) по трём основным периодам обратной решётки, то достаточно рассматривать значения трёх компонент волнового вектора в интервалах

$$-\pi b_1 \leq f_x \leq \pi b_1, \quad -\pi b_2 \leq f_y \leq \pi b_2, \quad -\pi b_3 \leq f_z \leq \pi b_3. \quad (65,5)$$

Другими словами, для вектора $\mathbf{f}/2\pi$ надо брать все его возможные значения, лежащие в одной ячейке обратной решётки. Этот результат относится, разумеется, и к акустическим и к оптическим колебаниям.

По поводу всего изложенного напомним лишний раз, что речь идёт лишь о так называемом «гармоническом приближении», в котором учитываются лишь квадратичные по смещениям u_n^s члены в потенциальной энергии колеблющихся частиц. Только в этом приближении различные монохроматические волны (65,2) не «взаимодействуют» друг с другом, а свободно распространяются по решётке. При учёте же следующих, «ангармонических», членов появляются различного рода процессы рассеяния этих волн друг на друге.

Кроме того, предполагается, что решётка обладает идеальной периодичностью. Надо иметь в виду, что идеальная периодичность в некоторой степени нарушается, даже без учёта возможных «загрязнений» и других дефектов решётки, если в кристалле имеются атомы различных изотопов, распределённые беспорядочным образом. Это нарушение, однако, сравнительно незначительно, если относительная разность атомных весов изотопов мала или если одного изотопа имеется значительно больше остальных. В этих случаях, с которыми обычно и приходится иметь дело, изложенная картина в первом приближении остаётся в силе, а в следующих приближениях возникают различного рода процессы «рассеяния» волн на «неоднородностях» решётки.

Обратимся теперь к вопросу о том, как выглядит картина колебаний решётки с точки зрения квантовой теории.

Вместо волн (65,2), в которых атомы испытывают в каждый момент времени определённые смещения, в квантовой теории вводится понятие о так называемых «звуковых квантах» или «фононах» как о некоторых распространяющихся по решётке «квазичастицах», обладающих определёнными энергиями и направлениями движения. Поскольку энергия осциллятора в квантовой механике есть целое крат-

ное от $\hbar\omega$ (где ω — частота классической волны), то энергия ϵ фонона связана с частотой ω посредством

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad (65,6)$$

подобно тому как это имеет место для световых квантов — фотонов. Что же касается волнового вектора \mathbf{f} , то он определяет так называемый «квазиимпульс» фонона \mathbf{p} :

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{f}. \quad (65,7)$$

Это — величина, во многом аналогичная обычному импульсу, но в то же время обладающая и рядом существенных отличий от него¹⁾. Последние связаны в основном с тем, что квазиимпульс есть величина, определённая лишь с точностью до прибавления любого постоянного вектора вида $2\pi\hbar\mathbf{b}$, — значения \mathbf{p} , отличающиеся на такую величину, физически эквивалентны.

Скорость фонона определяется групповой скоростью соответствующих классических волн, т. е. $\mathbf{v} = \frac{\partial\omega}{\partial\mathbf{f}}$. Эту формулу можно написать и в виде

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\epsilon(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}}, \quad (65,8)$$

вполне аналогичном обычному соотношению между энергией, импульсом и скоростью частиц.

Всё сказанное выше о зависимости между частотой и волновым вектором волн полностью переносится на зависимость между энергией фононов и их квазиимпульсом. В частности, функция $\epsilon = \epsilon(\mathbf{p})$ имеет, вообще говоря, $3r$ различных ветвей. В том числе имеется три «сорта» фононов, у которых при достаточно малых значениях квазиимпульса энергия ϵ есть однородная функция первого порядка от компонент \mathbf{p} . Скорость таких фононов при малых \mathbf{p} имеет значение, зависящее только от направления \mathbf{p} , но не от его величины. Эта скорость есть, очевидно, не что иное, как соответствующая скорость звука в кристалле.

Свободному распространению волн (65,2) в «гармоническом» приближении соответствует в квантовой картине свободное движение фононов, совершенно не взаимодействующих, т. е. не «сталкивающихся» друг с другом. В следующих же приближениях появляются различного рода процессы упругих и неупругих столкновений фононов друг с другом. Эти столкновения и составляют механизм, приводящий к установлению теплового равновесия в «фононном газе», т. е. к установлению равновесного теплового движения в решётке.

¹⁾ Свойства квазиимпульса фонона полностью аналогичны свойствам квазиимпульса электрона в периодическом поле; о последнем — см. «Квантовая механика», часть 1, § 104.

При столкновении двух (или нескольких) фононов должен соблюдаться закон сохранения энергии, а также закон сохранения квазиимпульса. Последний, однако, требует сохранения суммы квазиимпульсов сталкивающихся фононов лишь с точностью до прибавления любого вектора вида $2\pi\hbar\mathbf{b}$, что связано с неоднозначностью самого квазиимпульса. Таким образом, квазиимпульсы двух фононов до $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ и после $(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)$ столкновения должны быть связаны соотношением вида

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2 + 2\pi\hbar\mathbf{b}. \quad (65,9)$$

В решётке может быть возбуждено одновременно сколько угодно одинаковых фононов. Другими словами, в каждом квантовом состоянии фононов может находиться любое их число. Это значит, что фононный газ подчиняется статистике Бозе. Поскольку к тому же полное число «частиц» в этом газе не является заданным и само определяется условиями равновесия, то его химический потенциал равен нулю (см. § 60). Поэтому среднее число фононов в данном квантовом состоянии (с квазиимпульсом \mathbf{p} и энергией ϵ) определяется в тепловом равновесии функцией Планка

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\epsilon(\mathbf{p})/kT} - 1}. \quad (65,10)$$

Отметим, что при высоких температурах ($kT \gg \epsilon$) это выражение переходит в

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{kT}{\epsilon}, \quad (65,11)$$

т. е. число фононов в данном состоянии пропорционально температуре.

С помощью понятия о фононах можно описывать неравновесные состояния твёрдого тела, подобно тому, как это делается для идеального газа. Именно, всякое неравновесное макроскопическое состояние твёрдого тела определяется некоторым неравновесным распределением фононов по их квантовым состояниям. Энтропия тела в таком состоянии может быть вычислена с помощью полученных в § 54 (для Бозегаза) формул. В частности, в том случае, когда в каждом состоянии имеется много фононов, энтропия равна

$$S = k \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j},$$

где N_j — число фононов в группе из G_j близких состояний (см. (54,8)). Этот случай соответствует высоким температурам ($T \gg \Theta$).

Перепишем эту формулу в интегральном виде, соответствующем классической волновой картине тепловых колебаний. Число состояний фононов (каждого из $3r$ «сортов»), «приходящееся» на интер-

вал $df_x df_y df_z$ значений волнового вектора и элемент dV пространственного объёма, есть

$$d\tau = \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{df_x df_y df_z dV}{(2\pi)^3}.$$

Пусть $U(\mathbf{r}, \mathbf{f}) d\tau$ есть энергия тепловых колебаний с волновыми векторами в $df_x df_y df_z$ в объёме пространства dV . Соответствующее число фононов есть

$$\frac{U(\mathbf{r}, \mathbf{f})}{\hbar\omega(\mathbf{f})} d\tau.$$

Подставляя эти выражения вместо G_j и N_j и переходя к интегрированию, получим следующую формулу для энтропии твёрдого тела с заданным неравновесным распределением энергии в спектре тепловых колебаний:

$$S = k \sum \int \ln \frac{eU(\mathbf{r}, \mathbf{f})}{\hbar\omega(\mathbf{f})} d\tau. \quad (65,12)$$

Суммирование производится по $3r$ ветвям функции $\omega(\mathbf{f})$.

§ 66. Квантовая жидкость. Спектр бозевского типа

В противоположность газам и твёрдым телам жидкости не допускают вычисления в общем виде термодинамических величин или хотя бы их температурной зависимости. Причиной является существование сильного взаимодействия между молекулами жидкости при отсутствии в то же время малости колебаний, придающей простой характер тепловому движению в твёрдых телах. Большая интенсивность молекулярного взаимодействия делает существенным для вычисления термодинамических величин знание конкретного закона взаимодействия, который различен для разных жидкостей.

Единственное, что может быть сделано в общем виде, это исследование свойств жидкости при температурах вблизи абсолютного нуля¹⁾. Этот вопрос имеет значительный принципиальный интерес, хотя фактически в природе существует лишь одно вещество — гелий, которое может оставаться жидким вплоть до абсолютного нуля. Напомним в этой связи (см. § 61), что согласно классической механике *все* тела должны были бы быть твёрдыми при абсолютном нуле; гелий же благодаря особой слабости взаимодействия его атомов остаётся жидким вплоть до температур, при которых становятся существенными квантовые эффекты («квантовая жидкость»), после чего затвердевание уже вообще не должно наступать.

¹⁾ Излагаемые в §§ 66—68 соображения принадлежат Л. Ландау.

Вычисление термодинамических величин требует знания спектра уровней энергии данного тела. Подчеркнём, что в случае системы сильно взаимодействующих частиц, каковой является квантовая жидкость, речь должна идти лишь об уровнях, соответствующих квантовомеханическим стационарным состояниям всей жидкости в целом, а ни в коем случае не состояниям отдельных атомов. При вычислении статистической суммы при температурах, близких к абсолютному нулю, должны учитываться лишь слабо возбуждённые уровни энергии жидкости, т. е. уровни, расположенные не слишком высоко над нормальным.

Следующее обстоятельство является основным для всех последующих рассуждений. Всякое слабо возбуждённое состояние макроскопического тела может рассматриваться в квантовой механике как совокупность отдельных «элементарных возбуждений». Эти элементарные возбуждения ведут себя как некоторые «квазичастицы», движущиеся в занимаемом телом объёме и обладающие определёнными энергиями и импульсами¹⁾. До тех пор, пока число элементарных возбуждений достаточно мало, они не «взаимодействуют» друг с другом (т. е. их энергии складываются просто аддитивно), так что их совокупность можно рассматривать как некоторый идеальный газ.

Задача об общем исследовании и классификации всех возможных типов энергетических спектров слабо возбуждённых состояний квантовой жидкости в настоящее время ещё не решена. Тем не менее можно указать два типа спектров, существование которых, повидимому, во всяком случае возможно. Необходимо, однако, иметь в виду, что нет никаких оснований считать невозможным существование также и спектров комбинированных типов. Следует также подчеркнуть, что даже для этих двух основных типов мы не имеем ещё сколько-нибудь удовлетворительного теоретического доказательства возможности их существования путём применения общих принципов квантовой механики к системе из большого числа сильно взаимодействующих частиц.

Один из возможных типов энергетического спектра (спектр «бозевского» типа) характеризуется тем, что элементарные возбуждения могут появляться и исчезать поодиночке. Но момент количества движения всякой квантовомеханической системы (в данном случае — всей жидкости) может испытывать изменения лишь на целое число. Поэтому возникающие поодиночке элементарные возбуждения должны обладать целочисленным моментом и, следовательно, подчиняться статистике Бозе.

При малых импульсах p (т. е. больших длинах волн h/p) эти возбуждения соответствуют обычным звуковым волнам в жидкости,

¹⁾ Так, например, возбуждённые состояния твёрдого тела, в которых атомы совершают малые колебания вокруг своих положений равновесия, могут рассматриваться как совокупность движущихся в теле фононов.

т. е. представляют собой фононы. Это значит, что энергия $\varepsilon(p)$ элементарных возбуждений с малыми p является линейной функцией импульса:

$$\varepsilon = up, \quad (66,1)$$

где u — скорость звука в жидкости. Необходимо подчеркнуть, что импульс элементарного возбуждения в жидкости есть истинный импульс, а не «квазиимпульс», как у фонона в периодической кристаллической решётке твёрдого тела.

По мере увеличения импульса кривая $\varepsilon = \varepsilon(p)$, конечно, отклоняется от линейной зависимости; дальнейший её ход зависит от конкретного закона взаимодействия молекул жидкости и не может быть поэтому определён в общем виде¹⁾. Следует иметь в виду, что при достаточно больших импульсах функция $\varepsilon(p)$ вообще не должна существовать, так как элементарные возбуждения со слишком большими импульсами неустойчивы и распадаются на несколько возбуждений с меньшими импульсами (и энергиями); определение свойств спектра вблизи «точки окончания» кривой $\varepsilon = \varepsilon(p)$ представляет собой ещё не решённую проблему.

Знание зависимости $\varepsilon(p)$ при малых p позволяет вычислить термодинамические величины жидкости для таких близких к абсолютному нулю температур, при которых практически все имеющиеся в жидкости элементарные возбуждения обладают малыми энергиями, т. е. являются фононами²⁾. Соответствующие формулы можно написать без каких-либо особых вычислений, непосредственно воспользовавшись выражениями, полученными в § 61 для термодинамических величин твёрдого тела при низких температурах. Разница заключается лишь в том, что вместо трёх возможных направлений поляризации звуковых волн в твёрдом теле (одно продольное и два поперечных) в жидкости существует лишь одно (продольное); поэтому все выражения для термодинамических величин следует разделить на три. Так, для свободной энергии жидкости имеем:

$$F = F_0 - V \frac{\pi^2 (kT)^4}{90 (hu)^3}, \quad (66,2)$$

¹⁾ Энергетическим спектром рассматриваемого типа обладает жидкий гелий (как это следует из экспериментально обнаруженного у него свойства сверхтекучести — см. ниже). Анализ имеющихся экспериментальных данных по измерению различных термодинамических величин этой жидкости показывает, что они могут быть естественным образом объяснены, если предположить, что у жидкого гелия функция $\varepsilon = \varepsilon(p)$ после начального линейного участка достигает максимума, затем начинает уменьшаться и при некотором значении импульса проходит через минимум (см. об этом подробнее обзорную статью: Е. Лифшиц, УФН, **34**, 512, 1948, или «Дополнение» к книге В. Кеезома «Гелий», ИЛ, 1949).

²⁾ Для жидкого гелия это имеет место при температурах ниже примерно $0,8^\circ \text{K}$.

где F_0 — свободная энергия жидкости при абсолютном нуле. Энергия жидкости равна

$$E = E_0 + V \frac{\pi^2 (kT)^4}{30 (hu)^3}, \quad (66,3)$$

а теплоёмкость

$$C = \frac{2\pi^2 k}{15 (hu)^3} V (kT)^3; \quad (66,4)$$

она пропорциональна кубу температуры.

§ 67. Сверхтекучесть

Квантовая жидкость с энергетическим спектром описанного типа должна обладать замечательным свойством так называемой *сверхтекучести* — свойством протекать по узким капиллярам или щелям, не обнаруживая вязкости¹⁾.

Начнём с рассмотрения жидкости при абсолютном нуле; при этой температуре жидкость находится в своём нормальном, невозбуждённом, состоянии.

Рассмотрим жидкость, текущую по капилляру с постоянной скоростью v . Наличие вязкости проявилось бы в том, что благодаря трению о стенки трубки и трению внутри самой жидкости происходили бы диссипация кинетической энергии жидкости и постепенное замедление потока.

Нам будет удобнее рассматривать течение в системе координат, движущейся вместе с жидкостью. В этой системе гелий покоится, а стенки капилляра движутся со скоростью ($-\mathbf{v}$). При наличии вязкости покоящийся гелий тоже должен был бы начать двигаться. Физически очевидно, что увлечение жидкости стенками трубки не может привести с самого начала к движению жидкости как целого. Появление движения должно начаться с постепенного возбуждения внутренних движений, т. е. с появления в жидкости *элементарных возбуждений*.

Предположим, что в жидкости появляется одно элементарное возбуждение с импульсом p и энергией $\epsilon(p)$. Тогда энергия E_0 жидкости (в системе координат, в которой она первоначально покоилась) делается равной энергии ϵ этого возбуждения, а её импульс P_0 — импульсу p . Перейдём теперь обратно к системе координат, в которой покоится капилляр. Согласно известным из механики формулам преобразования энергии и импульса имеем для энергии E и импульса P

¹⁾ Это явление было открыто у жидкого гелия (гелия II) П. Л. Капицей (1938).

жидкости в этой системе:

$$E = E_0 + P_0 v + \frac{Mv^2}{2}, \quad P = P_0 + Mv, \quad (67,1)$$

где M — масса жидкости. Подставляя ϵ , p вместо E_0 , P_0 , напишем:

$$E = \epsilon + pv + \frac{Mv^2}{2}.$$

Член $\frac{1}{2} Mv^2$ представляет собой первоначальную кинетическую энергию текущей жидкости; выражение же $\epsilon + pv$ есть изменение энергии благодаря появлению возбуждения. Это изменение должно быть отрицательно, поскольку энергия движущейся жидкости должна уменьшаться:

$$\epsilon + pv < 0.$$

При заданном значении p величина, стоящая в левой стороне неравенства, имеет наименьшее значение при антипараллельных p и v ; поэтому во всяком случае должно быть $\epsilon - pv < 0$, т. е.

$$v > \frac{\epsilon}{p}. \quad (67,2)$$

Это неравенство должно выполняться хотя бы для некоторых значений импульса p элементарного возбуждения. Поэтому окончательное условие возможности появления возбуждений в движущейся по капилляру жидкости мы получим, найдя минимум величины ϵ/p . Геометрически отношение ϵ/p есть тангенс угла наклона прямой, проведённой из начала координат (в плоскости p , ϵ) в некоторую точку кривой $\epsilon = \epsilon(p)$. Его минимальное значение определится, очевидно, точкой, в которой проведённая из начала координат прямая касательна к кривой. Если это минимальное значение различно от нуля, то при не слишком больших скоростях течения в жидкости не смогут появиться возбуждения. Это значит, что её течение не будет замедляться, т. е. жидкость обнаружит явление сверхтекучести.

Полученное условие наличия сверхтекучести по существу сводится к требованию, чтобы кривая $\epsilon = \epsilon(p)$ не касалась оси абсцисс в самом начале координат (отвлекаясь от маловероятной возможности касания ею этой оси в дальнейшем своём ходе). Поэтому к сверхтекучести приведёт по существу всякий спектр, в котором достаточно малые возбуждения являются фонами.

Рассмотрим теперь ту же жидкость при температуре, отличной от абсолютного нуля (хотя и близкой к нему). В этом случае жидкость не находится в основном состоянии — она содержит возбуждения. Приведённые выше рассуждения сами по себе остаются в силе, поскольку в них не было использовано непосредственно то обстоятельство, что жидкость находилась первоначально в основном состоянии.

Движение жидкости относительно стенок трубки при выполнении указанного условия попержнему не сможет привести к появлению в ней новых элементарных возбуждений. Необходимо, однако, выяснить, каким образом будет проявляться наличие возбуждений, уже существующих в жидкости.

Для этого произведём следующие вычисления. Представим себе, что «газ элементарных возбуждений» движется как целое относительно жидкости поступательно со скоростью v . Функция распределения для движущегося как целое газа получается из функции распределения $n(\epsilon)$ неподвижного газа путём замены энергии ϵ частицы величиной $\epsilon - pv$, где p — импульс частицы¹⁾. Поэтому полный импульс газа (отнесённый к единице объёма) будет:

$$P = \int p n (\epsilon - pv) d^3p$$

(где символ d^3p обозначает произведение $dp_x dp_y dp_z$). Предположим, что скорость v мала, и разложим подинтегральное выражение по степеням pv . Член нулевого порядка исчезает при интегрировании по направлениям вектора p , и остаётся:

$$P = - \int p (pv) \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} d^3p.$$

Произведя интегрирование по направлениям вектора p , получим:

$$P = -v \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty p^4 \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} dp. \quad (67,3)$$

¹⁾ Для обычного газа это обстоятельство является непосредственным следствием принципа относительности Галилея и доказывается просто путём перехода от одной системы координат к другой. В данном же случае такие соображения непосредственно неприменимы, так как «газ возбуждений» движется не в пустоте, а «сквозь жидкость». Тем не менее утверждение остаётся в силе, как это вытекает из следующих рассуждений. Пусть газ возбуждений движется относительно жидкости со скоростью v . Рассмотрим систему координат, в которой газ как целое покоится, а жидкость соответственно движется со скоростью $-v$ (система K). Согласно формуле преобразования (67,1) энергия E жидкости в системе K связана с энергией E_0 в системе, в которой жидкость покоится (система K_0), соотношением

$$E = E_0 - P_0 v + \frac{Mv^2}{c^2}.$$

Пусть в жидкости появляется элементарное возбуждение с энергией $\epsilon(p)$ (в системе K_0). Тогда дополнительная энергия жидкости в системе K будет $\epsilon - pv$, чем и доказывается сделанное утверждение.

Для фононов $\varepsilon = up$ ¹⁾, и, произведя интегрирование по частям, найдём:

$$P = -v \frac{4\pi}{3u} \int_0^{\infty} p^4 \frac{dn(p)}{dp} dp = v \frac{16\pi}{3u} \int_0^{\infty} p^3 n(p) dp.$$

Но интеграл

$$\int_0^{\infty} upn(p) \cdot 4\pi p^2 dp = \int \varepsilon n(\varepsilon) d^3p$$

представляет собой не что иное, как энергию E_{Φ} единицы объёма фононного газа, так что окончательно имеем:

$$P = v \frac{4E_{\Phi}}{3u^2}. \quad (67,4)$$

Прежде всего мы видим, что движение газа возбуждений сопровождается переносом некоторой массы: эффективная масса единицы объёма газа определяется коэффициентом пропорциональности между импульсом P и скоростью v в (67,3) или (67,4). С другой стороны, при течении жидкости, скажем, по капилляру ничто не мешает «частицам» этого газа сталкиваться со стенками трубки и обмениваться с ними импульсом. В результате газ возбуждений будет остановлен, как это произошло бы со всяким обычным газом, протекающим по капилляру.

Таким образом, мы приходим к следующему основному результату. При отличных от нуля температурах часть массы жидкости будет вести себя как нормальная вязкая жидкость, «цепляющаяся» при движении о стенки сосуда; остальная же часть массы будет вести себя как не обладающая вязкостью сверхтекучая жидкость. При этом весьма существенно, что между обеими этими движущимися «друг через друга» частями массы жидкости «нет трения», т. е. не происходит передачи импульса от одной из них к другой. Действительно, самое наличие такого взаимного движения одной части массы жидкости относительно другой мы получили при рассмотрении статистического равновесия в равномерно движущемся газе возбуждений. Но если какое-либо относительное движение может иметь место в состоянии

¹⁾ Для фононов функция $n(\varepsilon)$ есть функция распределения Бозе с равным нулю химическим потенциалом. Поэтому $n(\varepsilon - p v)$ пропорционально выражению

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon - p v)/kT} - 1}.$$

Обратим внимание на то, что условие сверхтекучести ($v < \varepsilon/p$) как раз совпадает с условием, обеспечивающим положительность и конечность этого выражения для всех энергий.

статистического равновесия, то это значит, что оно не сопровождается трением.

Подчеркнём, что рассмотрение жидкости как «смеси» нормальной и сверхтекучей её «частей» является не более чем способом выражаться, удобным для описания явлений, происходящих в квантовой жидкости. Как и всякое описание квантовых явлений в классических терминах, оно не является вполне адекватным. В действительности надо говорить, что в квантовой жидкости может существовать одновременно два движения, каждое из которых связано со своей «эффективной массой» (так что сумма обеих этих масс равна полной истинной массе жидкости). Одно из этих движений «нормально», т. е. обладает теми же свойствами, что и движение обычной вязкой жидкости; другое же — «сверхтекуче». Оба эти движения происходят без передачи импульса от одного к другому. Особенно подчеркнём, что здесь нет никакого разделения реальных частиц жидкости на сверхтекучие и нормальные. В определённом смысле можно говорить о сверхтекучей и нормальной массах жидкости, но это отнюдь не означает возможности реального разделения жидкости на две части¹⁾.

Формулой (67,4) определяется нормальная часть массы жидкости при температурах настолько низких, что все элементарные возбуждения можно рассматривать как фононы. Подставляя для энергии фононного газа выражение из (66,3), найдём для нормальной части ρ_n плотности жидкости²⁾:

$$\rho_n = \frac{2\pi^2}{45h^3u^5} (kT)^4. \quad (67,5)$$

При повышении температуры все большая часть массы жидкости становится нормальной. В точке, в которой нормальной становится целиком вся масса жидкости, полностью исчезает свойство сверхтекучести.

§ 68. Квантовая жидкость. Спектр фермиевского типа

Другой возможный тип энергетического спектра квантовой жидкости (который можно назвать «фермиевским») характеризуется тем, что элементарные возбуждения возникают или исчезают непременно парами, причём одно из них обладает импульсом, превышающим некоторое «граничное значение» p_0 , а другое — импульсом $p < p_0$. Компоненты такой пары по отношению друг к другу обладают некоторым свойством «дополнительности», проявляющимся в том, что они могут взаимно аннигилироваться при столкновении (при наличии, конечно, третьей «частицы», которой могут быть переданы освобождающиеся

¹⁾ Подробнее о теории сверхтекучести см., например, указанную на стр. 225 обзорную статью.

²⁾ У жидкого гелия эта формула применима при температурах ниже примерно чем $0,6^\circ\text{K}$.

при этом энергия и импульс). Повидимому, можно утверждать (хотя это и не следует непосредственно из целочисленности полного момента жидкости), что элементарные возбуждения в этом типе спектра обладают полувещным моментом и потому подчиняются статистике Ферми.

Для иллюстрации характера этого спектра (в значительной степени, впрочем, не ясного) следует указать, что он строится в известном смысле аналогично энергетическому спектру идеального Ферми-газа. Нормальное состояние последнего соответствует заполнению всех квантовых состояний отдельных частиц с импульсами от нуля до некоторого p_0 . Возбуждённые состояния газа возникают при переходе частиц из заполненной зоны состояний в состояния с $p > p_0$. Каждый такой переход можно воспринимать как одновременное появление одной частицы с импульсом $p > p_0$ и одной «дырки» (с импульсом $p < p_0$) в заполненной зоне состояний. Эти «возбуждённые частицы» и «дырки» играют здесь роль, аналогичную элементарным возбуждениям в квантовой жидкости со спектром фермиевского типа. Подчеркнём, однако, лишний раз, что, в то время как в обычном газе речь идёт об отдельных частицах, элементарные возбуждения в жидкости отнюдь не могут быть связаны с определёнными частицами или группами частиц. Отличие имеется также и в том, что в газе граничный импульс p_0 непосредственно определяется плотностью газа, в энергетическом же спектре жидкости такой связи нет, и p_0 является характеристикой спектра конкретной жидкости, которая хотя и зависит, вообще говоря, от плотности жидкости, но отнюдь не определяется ею полностью.

В силу указанной аналогии ясно, что теплоёмкость жидкости со спектром фермиевского типа при достаточно низких температурах должна меняться по тому же закону, что и у Ферми-газа — пропорционально первой степени температуры.

Спектр фермиевского типа во всяком случае не может привести к явлению сверхтекучести. Действительно, при таком спектре всегда возможно появление одновременно двух элементарных возбуждений, общая энергия которых мала, а импульс — велик («частица» и «дырка», возникающие вблизи границы распределения Ферми), поэтому неравенство (67,2) $v > \epsilon/p$ сможет быть выполнено при всяком v^1).

Наконец, следует заметить, что характер энергетического спектра квантовой жидкости не должен быть однозначно связан со статистикой, которой подчиняются составляющие её частицы. Следует, однако, ожидать, что статистика частиц в известном смысле «способствует» появлению спектра того же типа. Впрочем, этот вопрос в значительной степени беспредметен, так как имеются всего две квантовые жидкости (изотопы He^4 и He^3 , для которых указанное соответствие имеет место).

¹⁾ Спектром этого типа обладает, повидимому, жидкий изотоп гелия He^3 .

§ 69. Электронный спектр твёрдых тел

Понятие об элементарных возбуждениях необходимо также и для описания электронного спектра твёрдых тел. Электронные оболочки атомов твёрдого тела сильно взаимодействуют друг с другом, в результате чего нельзя уже говорить об уровнях энергии отдельных атомов, а лишь об уровнях для совокупности электронных оболочек всех атомов в целом. Говоря об электронном спектре твёрдого тела, мы при этом рассматриваем все ядра как неподвижные и находящиеся в своих положениях равновесия — узлах кристаллической решётки.

Характер электронного спектра различен для разных типов твёрдых тел. Рассмотрим, прежде всего, энергетический спектр диэлектрического, непарамагнитного кристалла (этот вопрос впервые рассматривался Я. И. Френкелем, 1931). Его основная особенность заключается в том, что уже первый возбуждённый уровень находится на конечном расстоянии от нормального; другими словами, между нормальным уровнем и спектром возбуждённых уровней имеется «энергетическая щель». Наличие этой щели (у обычных диэлектриков — порядка нескольких электрон-вольт) приводит к тому, что «электронные части» термодинамических величин оказываются экспоненциально малыми (пропорциональными $e^{-\Delta/kT}$, где Δ — ширина щели).

Элементарное возбуждение в рассматриваемом спектре может быть наглядно описано как возбуждённое состояние отдельного атома, которое, однако, нельзя приписывать какому-либо определённому атому; оно «коллективизировано» и распространяется в кристалле в виде «волны возбуждения», как бы перескакивая от одного атома к другому. Подобно другим случаям, эти возбуждения можно рассматривать как «частицы», называемые в этом случае *экситонами*, обладающие определёнными энергиями и квазиимпульсами. Как и всякие возбуждения, которые могут появляться поодиночке, экситоны обладают целочисленным моментом и подчиняются статистике Бозе.

При заданном значении квазиимпульса p энергия экситона может пробегать дискретный ряд различных значений. Нумеруя эти значения индексом n , мы можем написать энергию экситона в виде $\epsilon_n(p)$. Компоненты квазиимпульса пробегают, как мы знаем, непрерывный ряд значений в конечных интервалах (65,5). При этом для каждого n функция $\epsilon_n(p)$ даёт некоторую «полосу» значений энергии экситона; различные полосы могут частично перекрывать друг друга. Наименьшее возможное значение функций $\epsilon_n(p)$, т. е. наименьшая возможная энергия экситона, как уже было указано, отлична от нуля.

Наряду с экситонами в диэлектрике могут существовать возбуждения также и другого рода. Их можно рассматривать как возникающие в результате ионизации отдельных атомов. Каждая такая

ионизация приводит к появлению в диэлектрике двух независимо распространяющихся «частиц» — электрона и «дырки». Последняя представляет собой «недостаток» одного электрона в атоме и потому ведёт себя как положительно заряженная частица. Подчеркнём, что, говоря о движении электрона и дырки в кристалле, мы в действительности, разумеется, имеем в виду некоторые «коллективные» возбуждённые состояния электронов диэлектрика, сопровождающиеся (в противоположность экситонным состояниям) переносом отрицательного или положительного элементарного заряда.

Электроны и дырки обладают полужелым спином и подчиняются статистике Ферми. Это, однако, не означает, что электронно-дырочный спектр диэлектрика имеет характер описанного в § 68 спектра фермиевского типа. Для последнего характерно наличие граничного значения импульса p_0 ; в данном же случае никакой подобной величины вообще нет, и одновременно появляющиеся электрон и дырка могут иметь совершенно произвольные квазиимпульсы.

Электрон и дырка взаимодействуют друг с другом по закону Кулона. Как известно, спектр собственных значений энергии притягивающихся по закону Кулона частиц состоит из дискретного ряда отрицательных уровней, сгущающихся по направлению к нулевому значению, где начинается непрерывный спектр положительных значений; первые соответствуют финитному, а вторые — инфинитному движению частиц. В данном случае дискретные уровни отвечают экситонным возбуждениям («связанные» электрон и дырка), а непрерывные — электронно-дырочным. Поэтому мы можем сказать, что (при заданном значении квазиимпульса) возможные значения энергии экситона образуют дискретный ряд, сгущающийся по мере увеличения энергии и переходящий в непрерывный ряд значений, который соответствует свободно движущимся электрону и дырке.

Переходя к металлам, необходимо, прежде всего, отметить, что вопрос об их энергетическом спектре в настоящее время ещё весьма далёк от разрешения, в особенности в количественном отношении. Мы принуждены поэтому ограничиться лишь краткими качественными указаниями.

Повидимому, можно утверждать, что «электронная жидкость» в металле обладает спектром, аналогичным описанному в § 68 фермиевскому типу спектров квантовой жидкости, причём элементарные возбуждения в нём сопровождаются переносом электрического заряда, вероятно равного элементарному заряду. В связи с этим электронный вклад в теплоёмкость металла пропорционален температуре; при температурах порядка нескольких градусов он сравнивается с решёточной теплоёмкостью. Необходимо, однако, иметь в виду, что взаимодействие электронов с колебаниями решётки может внести какие-то существенные изменения в энергетический спектр металла, приводящие, повидимому, у ряда металлов к *сверхпроводимости*.

мости, — свойству, которое никак не может быть интерпретировано с точки зрения спектра, описанного в § 68.

Своеобразными особенностями должен обладать энергетический спектр парамагнитных диэлектриков, характеризующихся наличием у их атомов более или менее свободно ориентирующихся механических (а с ними и магнитных) моментов. Как известно, такие вещества встречаются в основном среди соединений элементов промежуточных групп и лишь как исключение — среди соединений элементов главной последовательности (например, твёрдый кислород). Взаимодействие атомных моментов друг с другом (обменное или магнитное в зависимости от расстояния между атомами) приводит в этих телах к появлению нового, «магнитного», спектра, накладывающегося на описанный выше спектр обычных диэлектриков. Элементарные возбуждения в этом спектре могут быть описаны как распространение вдоль решётки определённых ориентаций моментов. Повидимому, здесь можно отметить следующие два существенно различных случая¹⁾.

В одном из них «магнитный» спектр построен по тому же типу, как и обычный спектр диэлектриков. Другими словами, нормальный уровень отделён от спектра возбуждённых состояний энергетической щелью Δ_M . Последняя может составлять от десятых долей до сотни градусов в зависимости от характера взаимодействия моментов (во всяком случае, она несравненно меньше величины щели в основном диэлектрическом спектре, составляющей десятки тысяч градусов). Элементарные возбуждения, подобно экситонам, подчиняются статистике Бозе. Вклад этого спектра в термодинамические величины, например в теплоёмкость тела, при низких температурах ($kT \ll \Delta_M$) зависит от температуры по экспоненциальному закону ($\sim e^{-\Delta_M/kT}$).

В другом случае «магнитный» спектр построен по фермиевскому типу спектров квантовой жидкости. Никакой щели в этом случае нет, а элементарные возбуждения (называемые иногда «магнонами») подчиняются статистике Ферми. «Магнитная часть» теплоёмкости таких тел при низких температурах должна быть пропорциональна первой степени температуры.

Наконец, особыми случаями являются ферромагнитные и антиферромагнитные тела. О том, что представляют собой эти тела с точки зрения симметрии расположения магнитных моментов, будет указано в § 129. Что же касается их спектров, то для ферромагнитных тел этот вопрос в значительной мере разработан, но может быть изложен лишь в другом томе этого курса. О свойствах же спектров антиферромагнитных тел по существу вообще ничего неизвестно.

¹⁾ Вопрос об энергетических спектрах парамагнетиков в настоящее время ещё настолько не разработан — как теоретически, так и экспериментально, — что неизвестно даже, в какой мере осуществляются в реальных телах описанные ниже принципиально возможные случаи.

§ 70. Отрицательные температуры

При изучении энергетических спектров различных тел в предыдущих параграфах мы рассматривали лишь сравнительно близкую к нормальному уровню часть спектра, для которой можно пользоваться представлением об элементарных возбуждениях. Это относилось, в частности, и к «магнитному» спектру парамагнитных диэлектриков. Подойдём теперь к вопросу о свойствах последнего с другой точки зрения, рассматривая весь этот спектр в целом.

Магнитный энергетический спектр целиком связан со взаимодействием моментов различных атомов друг с другом. Поэтому весь этот спектр расположен в конечном интервале значений энергии, — интервале порядка величины энергии взаимодействия моментов всех атомов тела, находящихся на определённых расстояниях друг от друга в узлах кристаллической решётки; отнесённая к одному атому, эта энергия может составлять, как уже указывалось, от десятых долей до сотни градусов. В этом отношении магнитный энергетический спектр существенно отличается от обычных спектров, которые благодаря наличию кинетической энергии частиц простираются до сколь угодно больших значений энергии.

В связи с этой особенностью можно рассмотреть область температур, в которой kT велико по сравнению со всем допустимым интервалом значений энергии, приходящейся на один атом. Связанная с магнитной частью спектра свободная энергия $F_{\text{маг}}$ вычисляется при этом совершенно аналогично тому, как это делалось в § 32.

Пусть E_n — уровни энергии системы взаимодействующих моментов. Тогда имеем для интересующей нас статистической суммы:

$$Z_{\text{маг}} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \cong \sum_n \left(1 - \frac{E_n}{kT} + \frac{1}{2(kT)^2} E_n^2 \right).$$

Здесь, как и в § 32, формальное разложение в ряд по степеням, вообще говоря, не малой величины E_n/kT даст после логарифмирования разложение по малой величине $\sim E_n/NkT$, где N — число атомов. Полное число уровней в рассматриваемом спектре конечно и равно числу всех возможных комбинаций ориентаций атомных моментов; так, если все моменты одинаковы, это есть g^N , где g — число возможных ориентаций отдельного момента относительно решётки. Обозначая здесь посредством черты над буквой простое арифметическое усреднение, перепишем $Z_{\text{маг}}$ в виде

$$Z_{\text{маг}} = g^N \left(1 - \frac{1}{kT} \bar{E}_n + \frac{1}{2(kT)^2} \bar{E}_n^2 \right).$$

Наконец, логарифмируя и снова разлагая с той же точностью в ряд, получим для свободной энергии следующее выражение:

$$F_{\text{маг}} = -kT \ln Z_{\text{маг}} = -NkT \ln g + \bar{E}_n - \frac{1}{2kT} (\bar{E}_n - \bar{E}_n)^2. \quad (70,1)$$

Отсюда энтропия

$$S_{\text{маг}} = Nk \ln g - \frac{1}{2kT^2} \overline{(E_n - \bar{E}_n)^2}, \quad (70,2)$$

энергия

$$E_{\text{маг}} = \bar{E}_n - \frac{1}{kT} \overline{(E_n - \bar{E}_n)^2} \quad (70,3)$$

и теплоёмкость

$$C_{\text{маг}} = \frac{1}{kT^2} \overline{(E_n - \bar{E}_n)^2}. \quad (70,4)$$

Будем рассматривать совокупность закреплённых в узлах решётки и взаимодействующих друг с другом атомных моментов как изолированную систему, отвлекаясь от её взаимодействия с колебаниями решётки, которое обычно очень слабо. Формулы (70,1—4) определяют термодинамические величины этой системы при высоких температурах.

Приведённое в § 10 доказательство положительности температуры было основано на условии устойчивости системы по отношению к возникновению в ней внутренних макроскопических движений. Но рассматриваемая нами здесь система моментов по самому своему существу вообще неспособна к макроскопическому движению, и потому указанные соображения к ней неприменимы. Неприменимо также и доказательство, основанное на условии нормировки распределения Гиббса (§ 36), — поскольку в данном случае система обладает лишь конечным числом конечных же уровней энергии, то нормировочная сумма сходится при любом значении T .

Таким образом, мы приходим к любопытному результату, что система взаимодействующих моментов может обладать как положительными, так и отрицательными температурами¹⁾. Проследим за свойствами системы при различных температурах.

При температуре $T = 0$ система находится в своём низшем квантовом состоянии, а её энтропия равна нулю. По мере возрастания температуры монотонно возрастают также энергия и энтропия системы. При $T = +\infty$ энергия равна \bar{E}_n , а энтропия достигает максимального значения $Nk \ln g$; эти значения соответствуют равновероятному распределению по всем квантовым состояниям системы, в которое переходит при $T \rightarrow \infty$ распределение Гиббса.

Температура $T = -\infty$ физически тождественна с температурой $T = +\infty$; оба эти значения дают одинаковое распределение и одинаковые значения термодинамических величин системы. Дальнейшему увеличению энергии системы соответствует увеличение температуры от $T = -\infty$, причём температура, будучи отрицательной, уменьшается по абсолютной величине. Энтропия при этом монотонно убывает

¹⁾ Излагаемые соображения принадлежат Л. Ландау.

(рис. 8)¹⁾ Наконец, при $T = -0$ энергия достигает своего наибольшего значения, а энтропия снова обращается в нуль; система находится при этом в своём наиболее высоком квантовом состоянии.

Таким образом, область отрицательных температур лежит не «под абсолютным нулём», а «над бесконечной температурой». В этом смысле можно сказать, что отрицательные температуры «более высоки», чем положительные. В соответствии с таким утверждением находится и тот факт, что при взаимодействии системы, обладающей отрицательной температурой, с системой, температура которой положительна (с колебаниями решётки), энергия должна переходить от первой ко второй, в чём легко убедиться тем же способом, каким рассматривался в § 9 обмен энергией между телами с различной температурой.

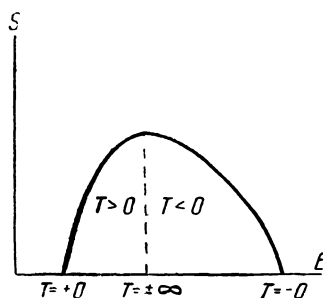


Рис. 8.

¹⁾ Вблизи точки максимума кривая $S = S(E)$ симметрична, но вдали от этой точки симметрии, вообще говоря, не должно быть.

ГЛАВА VII

НЕИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 71. Отклонение газов от идеальности

Уравнение состояния идеального газа в очень большом числе случаев может применяться с достаточной точностью к реальным газам. Это приближение, однако, может оказаться недостаточным, и тогда возникает необходимость в учёте отклонений реального газа от идеальности, связанных со взаимодействием составляющих его молекул.

Мы сделаем это здесь, считая газ всё же достаточно разрежённым — настолько, чтобы можно было пренебречь тройными, четверными и т. д. столкновениями молекул и предположить, что их взаимодействие осуществляется лишь путём парных столкновений.

Для упрощения записи формул рассмотрим сначала одноатомный реальный газ. Движение его частиц можно рассматривать классически, так что его энергия напишется в виде

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^N \frac{p_a^2}{2m} + U, \quad (71,1)$$

где первый член есть кинетическая энергия N атомов газа, а U — энергия их взаимодействия друг с другом. U одноатомного газа — функция только взаимных расстояний атомов. Статистический интеграл $\int e^{-E(p, q)/kT} d\Gamma$ разбивается на произведение интеграла по импульсам атомов и интеграла по их координатам. Последний имеет вид

$$\int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 \dots dV_N,$$

где интегрирование по каждому из $dV_a = dx_a dy_a dz_a$ производится по всему занимаемому газом объёму V . Для идеального газа $U = 0$, и этот интеграл был бы равен просто V^N . Ясно поэтому, что при вычислении свободной энергии по общей формуле (31,5) мы получим:

$$F = F_{ид} - kT \ln \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 \dots dV_N, \quad (71,2)$$

где $F_{ид}$ — свободная энергия идеального газа.

Прибавляя и вычитая из подинтегрального выражения по единице и помня, что $\int dV_1 \dots dV_N = V^N$, перепишем формулу (71,2) в виде

$$F = F_{\text{ид}} - kT \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \dots \int (e^{-\frac{U}{kT}} - 1) dV_1 \dots dV_N + 1 \right\}. \quad (71,3)$$

Для проведения дальнейших вычислений мы воспользуемся следующим формальным приёмом. Предположим, что газ не только достаточно разрежён, но и что количество его достаточно мало — так, чтобы можно было считать, что в газе одновременно сталкивается не более одной пары атомов. Такое предположение нисколько не повлияет на общность получающихся формул, ибо в силу аддитивности свободной энергии заранее известно, что она должна иметь вид $F = Nf\left(T, \frac{V}{N}\right)$ (см. § 24), и потому формулы, выведенные для небольшого количества газа, автоматически справедливы и для любого его количества.

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 формуле (71,3) заметно 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, причём эту пару можно выбрать из N атомов $\frac{1}{2}N(N-1)$ способами. Вследствие этого интеграл в (71,3) можно написать в виде

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int (e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1) dV_1 \dots dV_N,$$

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, что даст V^{N-2} . Кроме того, можно, конечно, написать N^2 вместо $N(N-1)$, поскольку N — очень большое число; подставляя получающееся выражение в (71,3) вместо стоящего там интеграла и воспользовавшись тем, что $\ln(1+x) \approx x$ при $x \ll 1$, имеем¹⁾:

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{kTN^2}{2V^2} \int \int (e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1) dV_1 dV_2,$$

где $dV_1 dV_2$ — произведение дифференциалов координат двух атомов.

¹⁾ Мы увидим ниже, что первый член под знаком логарифма в формуле (71,3) пропорционален N^2/V . Поэтому произведённое разложение связано именно со сделанным выше предположением — не только плотность (N/V) газа мала, но и его количество невелико.

Но U_{12} есть функция только от взаимного расстояния обоих атомов, т. е. от разностей 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, причём это даст снова объём V . Окончательно получаем:

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N^2 k T B(T)}{V}, \quad (71,4)$$

где

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\frac{U_{12}}{kT}}) dV. \quad (71,5)$$

Отсюда находим давление $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$:

$$P = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} \right) \quad (71,6)$$

(так как $-\frac{\partial F_{\text{ид}}}{\partial V} = P_{\text{ид}} = \frac{NkT}{V}$). Это есть уравнение состояния газа в рассматриваемом приближении.

Как мы знаем (§ 15), изменения свободной энергии и термодинамического потенциала при малом изменении внешних условий или свойств тела равны друг другу, причём одно берётся при постоянном объёме, а другое при постоянном давлении.

Если рассматривать отклонение газа от идеальности как такое изменение, то из (71,4) можно непосредственно перейти к Φ . Для этого надо только в поправочном члене в (71,4) выразить объём через давление, причём это следует сделать по формуле Клапейрона:

$$\Phi = \Phi_{\text{ид}} + NBP. \quad (71,7)$$

Отсюда можно выразить объём через давление:

$$V = \frac{NkT}{P} + NB. \quad (71,8)$$

Всё 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 зависит не только от их взаимного расстояния, но и от взаимной ориентации. Если — как это почти всегда имеет место — вращение молекул может рассматриваться классически, то можно сказать, что U_{12} есть функция координат центров инерции молекул и каких-либо вращательных координат (углов), которые определяют их ориентацию в пространстве. Легко сообразить, что всё отличие от случая одноатомного газа сведётся к тому, что

под dV_a надо будет понимать произведение дифференциалов всех перечисленных координат молекулы. Но вращательные координаты всегда можно выбрать таким образом, чтобы интеграл $\int dV_a$ был попрежнему равен объёму газа V . Действительно, интегрирование по координатам центра инерции даёт этот объём V , а интегрирование по углам даёт некоторую постоянную, причём 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 (71,5) dV есть теперь произведение дифференциалов координат, определяющих относительное расстояние между двумя молекулами, а также их относительную ориентацию¹⁾.

Все полученные формулы имеют смысл, разумеется, при условии, что интеграл (71,5) сходится. Для этого во всяком случае необходимо, чтобы силы взаимодействия между молекулами достаточно быстро убывали с расстоянием. Если на больших расстояниях U_{12} убывает по степенному закону $\sim r^{-n}$, то должно быть $n > 3$ ²⁾.

Если это условие не удовлетворяется, то газ, состоящий из одинаковых частиц, вообще не может существовать как однородное тело. В этом случае на каждый участок вещества будут действовать очень большие силы со стороны удалённых частей газа. Поэтому участки, находящиеся вблизи и вдали от границы занимаемого газом объёма, будут находиться в существенно различных условиях, в результате чего и нарушится однородность газа.

Для одноатомных газов функция $U_{12}(r)$ имеет вид, изображённый на рис. 9; по оси абсцисс отложено расстояние r между атомами. На малых расстояниях U_{12} увеличивается с уменьшением расстояния, что соответствует силам отталкивания между атомами; начиная примерно с места, где кривая пересекает ось абсцисс, она круто идёт вверх, так что U_{12} скоро делается чрезвычайно большой, соответственно взаимной «непроницаемости» атомов (на этом основании

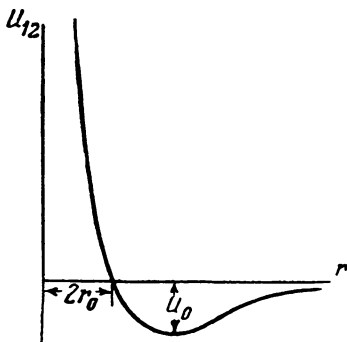


Рис. 9.

1) Если частицы газа обладают спином, то вид функции U_{12} зависит, вообще говоря, от направления спинов. В этом случае к интегрированию по dV добавляется суммирование по направлениям спина.

2) Для всех атомных или молекулярных газов это условие всегда выполняется — силы взаимодействия между электрически нейтральными атомами или молекулами (в том числе дипольными), усреднённые по взаимным ориентациям частиц, убывают на больших расстояниях по закону $U_{12} \propto 1/r^6$ (см. «Квантовая механика», часть 1, § 86).

расстояние r_0 иногда называют «радиусом» атома). На больших расстояниях U_{12} медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Увеличение U_{12} с расстоянием соответствует взаимному притяжению 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 , обычно невелико (U_0/k — порядка величины критической температуры данного вещества).

В случае многоатомного газа энергия взаимодействия имеет аналогичный характер, хотя, конечно, уже не может быть изображена в виде кривой рис. 9, так как является функцией от большего числа переменных.

Этих сведений о характере функций U_{12} достаточно для того, чтобы определить знак $B(T)$ в предельных случаях высоких и низких температур. При высоких температурах ($kT \gg U_0$) во всей области $r > 2r_0$ имеем $|U_{12}|/kT \ll 1$, и подинтегральное выражение в $B(T)$ (71,5) близко к нулю. Поэтому значение интеграла в основном определяется областью $r < 2r_0$, в которой U_{12}/kT положительно и велико; в этой области, следовательно, подинтегральное выражение положительно, а потому положителен и весь интеграл. Таким образом, при высоких температурах $B(T)$ положительно.

Напротив, при низких температурах ($kT \ll U_0$) основную роль в интеграле играет область $r > 2r_0$, в которой теперь U_{12}/kT отрицательно и велико по абсолютной величине. Поэтому при достаточно низких температурах $B(T)$ должно быть отрицательным, причём зависимость $B(T)$ от температуры в основном определяется экспоненциальным множителем — $e^{-U_0/kT}$.

Будучи положительным при высоких и отрицательным при низких температурах, $B(T)$ должно проходить при некоторой температуре через нуль.

Наконец, рассмотрим процесс Джауля-Томсона, происходящий с неидеальным газом. Изменение температуры при этом процессе определяется производной

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]$$

(см. (18,2)). Для идеального газа эта производная, естественно, обращается в нуль. Для газа же с уравнением состояния (71,8) получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{N}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) = \frac{N}{2C_p} \int \left[e^{-\frac{U_{12}}{kT}} \left(1 - \frac{U_{12}}{kT} \right) - 1 \right] dV. \quad (71,9)$$

Аналогично тому, как это было сделано для $B(T)$, легко убедиться в том, что при высоких температурах должно быть $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W < 0$,

т. е. переход газа в процессе Джауля-Томсона от более высокого давления к более низкому приводит к повышению температуры газа. При низких же температурах $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W > 0$, т. е. температура газа понижается вместе с уменьшением давления. При определённой для каждого газа температуре эффект Джауля-Томсона должен, следовательно, менять знак (так называемая точка инверсии эффекта).

Задачи

1. Определить $B(T)$ для газа, частицы которого отталкиваются друг от друга по закону $U_{12} = a/r^n$ ($n > 3$).

Решение. Пишем в (71,5) $dV = 4\pi r^2 dr$ и интегрируем по dr по частям (в пределах от 0 до ∞); после этого подстановкой $ar^{-n} = x$ интеграл приводится к Γ -функции и получается:

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{a}{kT}\right)^{3/n} \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right).$$

2. Летучестью газа называется давление P^* , которое он имел бы при заданных значениях температуры и химического потенциала, будучи столь разрежённым, чтобы его можно было считать идеальным. Определить летучесть газа с термодинамическим потенциалом (71,7).

Решение. Химический потенциал газа есть ($\mu_{ид}$ из (42,6))

$$\mu = \mu_{ид} + BP = kT \ln P + \chi(T) + BP.$$

Приравнявая его по определению летучести к выражению $kT \ln P^* + \chi(T)$, получим (с той же точностью, с которой справедливо выражение (71,7)):

$$P^* = P \left(1 + \frac{BP}{kT}\right) = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{2NB}{V}\right).$$

§ 72. Разложение по степеням плотности

Полученное в предыдущем параграфе уравнение состояния (71,6) представляет собой по существу первые два члена разложения давления по степеням $1/V$:

$$P = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + \dots\right). \quad (72,1)$$

Первый член разложения соответствует идеальному газу, т. е. отсутствию взаимодействия между молекулами. Второй член получается при учёте парного взаимодействия молекул, а в следующих членах должно участвовать взаимодействие молекул по три, по четыре и т. д.¹⁾

¹⁾ Безразмерным малым параметром, по которому производится разложение, является в действительности отношение Nv_0/V «объёма» одной молекулы v_0 к приходящемуся на одну молекулу объёму газа V/N .

Коэффициенты B, C, \dots в разложении (72,1) называют вторым, третьим и т. д. *вириальными коэффициентами*. Для определения этих величин удобно начать с вычисления не свободной энергии, а потенциала Ω . Снова рассматриваем одноатомный газ и исходим из общей формулы (35,5), которая в применении к газу, состоящему из одинаковых частиц, гласит:

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\frac{\mu N}{kT}} \int e^{-\frac{E_N(p, q)}{kT}} d\Gamma_N. \quad (72,2)$$

Мы ввели множитель $1/N!$, после чего интегрирование производится просто по всему фазовому пространству системы N частиц (ср. (31,7)).

В последовательных членах суммы по N энергия $E_N(p, q)$ имеет следующий вид. При $N=0$, разумеется, $E_0(p, q) \equiv 0$. При $N=1$ это есть просто кинетическая энергия одного атома:

$$E_1(p, q) = \frac{p^2}{2m}.$$

При $N=2$ она складывается из кинетической энергии двух атомов и энергии их взаимодействия:

$$E_2(p, q) = \sum_{a=1}^2 \frac{p_a^2}{2m} + U_{12}.$$

Аналогично,

$$E_3(p, q) = \sum_{a=1}^3 \frac{p_a^2}{2m} + U_{123},$$

где U_{123} — энергия взаимодействия трёх атомов (не сводящаяся, вообще говоря, к сумме $U_{12} + U_{13} + U_{23}$) и т. д.

Подставим эти выражения в (72,2) и введём обозначение

$$\xi = \frac{e^{\mu/kT}}{(2\pi h)^3} \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d^3p = \left(\frac{mkT}{2\pi h^2}\right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}. \quad (72,3)$$

Ниже мы увидим, что это выражение есть не что иное, как

$$\xi = \frac{P_{ид}}{kT},$$

где $P_{ид}$ — давление идеального газа при данных T и V . Получим:

$$\Omega = -kT \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!} \iint e^{-\frac{U_{12}}{kT}} dV_1 dV_2 + \right. \\ \left. + \frac{\xi^3}{3!} \iiint e^{-\frac{U_{123}}{kT}} dV_1 dV_2 dV_3 + \dots \right\}.$$

Каждая из U_{12} , U_{123} , ... есть функция только от взаимных расстояний атомов; поэтому, вводя относительные координаты атомов (скажем, относительно первого атома), мы уменьшим кратность интегралов на единицу, получив при этом по лишнему множителю V :

$$\Omega = -PV = -kT \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2 V}{2!} \int e^{-\frac{U_{12}}{kT}} dV_2 + \right. \\ \left. + \frac{\xi^3 V}{3!} \int \int e^{-\frac{U_{123}}{kT}} dV_2 dV_3 + \dots \right\}.$$

Наконец, разлагаем это выражение по степеням ξ ; получающийся ряд может быть представлен в виде

$$P = kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n \xi^n}{n!}, \quad (72,4)$$

где

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= 1, & J_2 &= \int (e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1) dV_2, \\ J_3 &= \int \int (e^{-\frac{U_{123}}{kT}} - e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - e^{-\frac{U_{13}}{kT}} - e^{-\frac{U_{23}}{kT}} + 2) dV_2 dV_3 \end{aligned} \right\} (72,5)$$

и т. д. Интегралы J_n построены по очевидному закону: подинтегральное выражение в J_n заметно отлично от нуля, лишь если n атомов близки друг к другу, т. е. при столкновении n атомов.

Продифференцировав (72,4) по μ , мы получим число частиц в газе, так как

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T, V}.$$

Имея в виду, что согласно определению (72,3) $\frac{\partial \xi}{\partial \mu} = \frac{\xi}{kT}$, получим:

$$N = V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{(n-1)!} \xi^n. \quad (72,6)$$

Два уравнения (72,4) и (72,6) определяют в параметрическом виде (параметр ξ) связь между P , V и T , т. е. уравнение состояния газа. Исключая из них ξ , можно получить уравнение состояния в виде ряда (72,1) с любым желаемым числом членов¹⁾.

¹⁾ В первом приближении $P = kT\xi$, $N = V\xi$, откуда $P = NkT/V = P_{ид}$. Во втором приближении

$$P = kT\xi \left(1 + \frac{J_2}{2} \xi\right), \quad N = V\xi (1 + J_2 \xi);$$

исключая из этих равенств ξ (с той же точностью), получим:

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 kT}{2V^2} J_2,$$

что совпадает с (71,6).

§ 73. Формула ван-дер-Ваальса

В газах взаимодействие между молекулами весьма слабо. По мере увеличения этого взаимодействия свойства газа всё больше отклоняются от свойств идеальных газов, и в конце концов газ переходит в конденсированное тело — жидкость. В последней взаимодействие между молекулами велико, и свойства этого взаимодействия (а потому и свойства жидкости) сильно зависят от конкретного рода жидкости. По этой причине невозможно, как уже указывалось, установить какие-либо общие формулы, которые бы количественно описывали свойства жидкости.

Можно, однако, найти некоторую *интерполяционную формулу*, качественно описывающую переход между жидкостью и газом. Эта формула должна давать правильные результаты в двух предельных случаях. Для разреженных газов она должна переходить в формулы, справедливые для идеальных газов. При увеличении же плотности, когда газ приближается к жидкости, она должна учитывать ограниченность сжимаемости вещества. Такая формула будет тогда качественно описывать поведение газа и в промежуточной области.

Для вывода такой формулы исследуем более подробно отклонение от идеальности при высоких температурах. Как и в предыдущих параграфах, мы будем сначала рассматривать одноатомный газ; по тем же соображениям, что и ранее, все получающиеся формулы будут в равной степени применимы и к многоатомным газам.

Описанный в § 71 характер взаимодействия атомов газа (рис. 9) позволяет определить вид первых членов разложения $B(T)$ по степеням обратной температуры; при этом мы будем считать малым отношение

$$\frac{U_0}{kT} \ll 1. \quad (73,1)$$

Имея в виду, что U_{12} есть функция только от расстояния r между атомами, пишем в интеграле (71,5) $dV = 4\pi r^2 dr$. Разбивая область интегрирования по dr на две части, пишем:

$$\int (1 - e^{-\frac{U_{12}}{kT}}) dV = 4\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-\frac{U_{12}}{kT}}) r^2 dr + 4\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-\frac{U_{12}}{kT}}) r^2 dr.$$

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

$$b = \frac{16}{3} \pi r_0^3.$$

Если рассматривать r_0 как «радиус» атома, то b есть его учетверённый «объём» (для многоатомных газов постоянная b не равна, конечно, учетверённому «объёму» молекулы).

Во втором интеграле U_{12} нигде не становится по абсолютной величине больше U_0 (рис. 9). Поэтому $-U_{12}/kT$ в этом интеграле всегда мало по сравнению с единицей; даже, когда $U_{12} = -U_0$, всё же $U_0/kT \ll 1$. Поэтому можно разложить $e^{-U_{12}/kT}$ в ряд по степеням U_{12}/kT , ограничившись только двумя первыми членами

разложения. 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} отрицательна, то отрицателен и весь интеграл; мы напишем его в виде $-\frac{2a}{kT}$, где a — положительная постоянная.

Таким образом, мы нашли, что

$$B(T) = b - \frac{a}{kT}. \quad (73,2)$$

Подставляя это в (71,4), находим свободную энергию газа в виде

$$F = F_{ид} + \frac{N^2}{V} (kTb - a). \quad (73,3)$$

Подставляя же в (71,7), находим термодинамический потенциал:

$$\Phi = \Phi_{ид} + NP \left(b - \frac{a}{kT} \right). \quad (73,4)$$

Искомую интерполяционную формулу можно получить из формулы (73,3), которая сама по себе не удовлетворяет необходимым условиям, так как не учитывает ограниченности сжимаемости газа. Подставим в (73,3) выражение для $F_{ид}$ из (42,4). Мы получим тогда:

$$F = Nf(T) - NkT \ln \frac{e}{N} - NkT \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \quad (73,5)$$

При выводе формулы (71,4) для свободной энергии газа мы предполагали, что газ, хотя и недостаточно разрежен для того, чтобы считаться идеальным, однако всё же имеет достаточно большой объём (так, чтобы можно было пренебречь тройными и т. д. столкновениями молекул), т. е. расстояния между молекулами в общем значительно больше, чем их размеры. Можно сказать, что объём V газа во всяком случае значительно больше, чем Nb . Поэтому $Nb/V \ll 1$, и, пользуясь тем, что при $x \ll 1$ можно написать $\ln(1+x) \cong x$, находим:

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) = \ln V - \frac{Nb}{V}.$$

Следовательно, (73,5) можно написать в виде

$$F = Nf(T) - NkT \ln \frac{e}{N} (V - Nb) - \frac{N^2 a}{V} = \\ = F_{\text{ид}} - NkT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \quad (73,6)$$

В таком виде эта формула удовлетворяет поставленным выше условиям, так как при больших V она переходит в формулу для свободной энергии идеального газа, а при малых V она обнаруживает невозможность беспредельного сжатия газа (при $V < Nb$ аргумент логарифма делается отрицательным).

Зная свободную энергию, можно определить давление газа:

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

или

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT. \quad (73,7)$$

Это и есть искоемое интерполяционное уравнение состояния реального газа. Оно носит название *уравнения ван-дер-Ваальса*.

Разумеется, формула ван-дер-Ваальса является лишь одной из бесчисленных возможных интерполяционных формул, удовлетворяющих поставленным требованиям, и нет никаких физических оснований для выбора одной из них. Формула ван-дер-Ваальса является лишь наиболее простой и удобной¹⁾.

Из (73,6) можно найти энтропию газа:

$$S = S_{\text{ид}} + Nk \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right), \quad (73,8)$$

а затем его энергию $E = F + TS$:

$$E = E_{\text{ид}} - \frac{N^2 a}{V}. \quad (73,9)$$

Отсюда видно, что теплоёмкость $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$ ван-дер-ваальсовского газа совпадает с теплоёмкостью идеального газа, она зависит только от температуры и, в частности, может быть постоянной. Теплоёмкость же C_p , как легко убедиться (см. задачу 1), зависит не только от температуры, но и от объёма и потому не может сводиться к постоянной.

Второй член в (73,9) соответствует энергии взаимодействия молекул газа; он, естественно, отрицателен, так как между молекулами в среднем преобладают силы притяжения.

¹⁾ При конкретном применении этой формулы значения постоянных a и b следует выбирать так, чтобы получить наилучшее согласие с опытом. Постоянную b при этом уже отнюдь нельзя рассматривать как учетверённый «объём молекулы», — даже в случае одноатомного газа,

ЗАДАЧИ

1. Найти $C_p - C_v$ для неидеального газа, описываемого формулой ван-дер-Ваальса.

Решение. С помощью формулы (16,10) и уравнения ван-дер-Ваальса находим:

$$C_p - C_v = \frac{Nk}{1 - \frac{2Na}{kTV^3}(V - Nb)^2}.$$

2. Найти уравнение адиабатического процесса для ван-дер-ваальсовского газа с постоянной теплоёмкостью C_v .

Решение. Подставляя в (73,8) $S_{\text{пл}} = Nk \ln V + Nc_v \ln T$ (несущественные постоянные опускаем) и приравняв S постоянной, найдём соотношение

$$(V - Nb) T^{c_v/k} = \text{const.}$$

Оно отличается от соответствующего уравнения для идеального газа заменой V на $V - Nb$.

3. Для такого же газа найти изменение температуры при расширении в пустоту от объёма V_1 до объёма V_2 .

Решение. При расширении в пустоту остаётся постоянной энергия газа. Поэтому из формулы (73,9) (с $E_{\text{пл}} = Nc_v T$) находим:

$$T_2 - T_1 = \frac{Na}{c_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

§ 74. Полностью ионизированный газ

Метод вычисления термодинамических величин неидеального газа, применённый в § 71—73, заведомо непригоден для газа, состоящего из заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, так как в этом случае входящие в формулы интегралы расходятся. Поэтому такой газ требует особого рассмотрения.

Рассмотрим полностью ионизированный газ. Заряды его частиц будем обозначать посредством $z_a e$, где индекс a отличает различные сорта ионов (e — элементарный заряд, z_a — положительные и отрицательные целые числа). Пусть, далее, n_{a0} есть число ионов a -го сорта в единице объёма газа. Газ в целом, разумеется, электрически нейтрален, т. е.

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \quad (74,1)$$

Мы будем считать, что газ слабо отклоняется от идеальности. Для этого во всяком случае необходимо, чтобы средняя энергия кулонового взаимодействия двух ионов $\left(\sim \frac{(ze)^2}{r} \right)$, где $r \sim n^{-1/3}$ — сред-

нее расстояние между ионами) была мала по сравнению со средней кинетической энергией ионов ($\sim kT$). Таким образом, должно быть $(ze)^2 n^{1/3} \ll kT$ или

$$n \ll \left(\frac{kT}{z^2 e^2} \right)^3. \quad (74,2)$$

Для вычисления термодинамических величин такого газа надо начать с определения добавки $E_{\text{кул}}$ к его энергии (по сравнению с энергией идеального газа), обязанной кулоновому взаимодействию его частиц¹⁾. Как известно из электростатики, энергия электрического взаимодействия системы заряженных частиц может быть написана в виде половины суммы произведений зарядов на потенциалы поля, создаваемого в точках их нахождения всеми остальными зарядами. В данном случае

$$E_{\text{кул}} = V \cdot \frac{1}{2} \sum_a z_a n_a \varphi_a, \quad (74,3)$$

где φ_a — потенциал поля, действующего на ион a -го сорта со стороны остальных зарядов. Для вычисления этих потенциалов поступим следующим образом.

Каждый из ионов создаёт вокруг себя некоторое (в среднем сферически-симметричное) неравномерно заряженное «ионное облако». Другими словами, если выбрать какой-либо из ионов в газе и рассматривать плотность распределения остальных ионов относительно данного, то эта плотность будет зависеть от расстояния r от центра. Обозначим плотность распределения ионов (a -го сорта) в этом ионном облаке посредством n_a . Потенциальная энергия каждого иона a -го сорта в электрическом поле вокруг данного иона есть $z_a e \varphi$, где φ — потенциал этого поля. Поэтому согласно формуле Больцмана (38,6) имеем:

$$n_a = n_{a0} e^{-\frac{z_a e \varphi}{kT}}. \quad (74,4)$$

Постоянный коэффициент положен равным n_{a0} , так как вдали от центра (где $\varphi \rightarrow 0$) плотность ионного облака должна переходить в среднюю ионную плотность в газе.

Потенциал φ поля в ионном облаке связан с плотностью зарядов в нём (равной $\sum_a z_a n_a$) электростатическим уравнением Пуассона:

$$\Delta \varphi = -4\pi e \sum_a z_a n_a. \quad (74,5)$$

¹⁾ Излагаемый метод был применён Дебаем и Хюккелем для вычисления термодинамических величин сильных электролитов (1923).

При сделанном нами предположении об относительной слабости взаимодействия ионов энергия $ez_a\varphi$ мала по сравнению с kT , и формулу (74,4) можно написать приближённо в виде

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0}ez_a}{kT}\varphi. \quad (74,6)$$

Подставляя это выражение в уравнение (74,5) и имея в виду условие (74,1) нейтральности газа в целом, получим уравнение

$$\Delta\varphi - x^2\varphi = 0, \quad (74,7)$$

где введено обозначение

$$x^2 = \frac{4\pi e^2}{kT} \sum_a n_{a0}z_a^2. \quad (74,8)$$

Величина x имеет размерность обратной длины.

Центрально-симметричное решение уравнения (74,7) есть

$$\varphi = \text{const} \frac{e^{-xr}}{r}.$$

В непосредственной близости от центра поле должно переходить в чисто кулоново поле данного заряда (величину которого обозначим как $z_b e$). Другими словами, при достаточно малых r должно быть $\varphi \cong ez_b/r$; отсюда видно, что надо положить $\text{const} = z_b e$, так что искомое распределение потенциала даётся формулой

$$\varphi = ez_b \frac{e^{-xr}}{r}. \quad (74,9)$$

Отсюда видно, кстати, что поле становится очень малым на расстояниях, больших по сравнению с $1/x$. Поэтому длину $1/x$ можно рассматривать как определяющую размеры ионного облака, создаваемого данным ионом (её называют также *радиусом Дебая — Хюккеля*). Все производимые здесь вычисления, конечно, предполагают, что этот «радиус» велик по сравнению со средними расстояниями между ионами (это условие совпадает, очевидно, с условием (74,2)).

Разлагая потенциал (74,9) в ряд при малых xr , найдём:

$$\varphi = \frac{ez_b}{r} - ez_b x + \dots$$

Опущенные члены обращаются при $r=0$ в нуль. Первый член есть кулоново поле самого данного иона. Второй же член есть, очевидно, потенциал, создаваемый всеми остальными ионами «облака» в точке нахождения данного иона; это и есть та величина, которая должна быть подставлена в формулу (74,3): $\varphi_a = -ez_a x$.

Таким образом, мы получаем следующее выражение для «кулоновой части» энергии газа:

$$E_{\text{кул}} = -\frac{V}{2} x e^2 \sum_a n_{a0} z_a^2 = -V e^3 \sqrt{\frac{\pi}{kT}} \left(\sum_a n_{a0} z_a^2 \right)^{3/2}, \quad (74,10)$$

или, вводя полные числа различных ионов в газе $N_a = n_{a0}V$:

$$E_{\text{кул}} = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{kTV}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (74,11)$$

Таким образом, эта энергия обратно пропорциональна квадратному корню из температуры и из объёма газа.

Интегрируя термодинамическое соотношение $\frac{E}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}$, можно найти из $E_{\text{кул}}$ соответствующую добавку к свободной энергии:

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{2e^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{kTV}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2} \quad (74,12)$$

(постоянную интегрирования надо положить равной нулю, так как при $T \rightarrow \infty$ должно быть $F = F_{\text{ид}}$). Отсюда давление

$$P = \frac{kT}{V} \sum_a N_a - \frac{e^3}{3V^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{kT}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (74,13)$$

Термодинамический потенциал получается из F так же, как это было сделано в § 71 (т. е. рассматривая второй член в (74,12) как малую поправку к $F_{\text{ид}}$):

$$\Phi = \Phi_{\text{ид}} - \frac{2e^3}{3kT} \left(\frac{\pi P}{\sum_a N_a} \right)^{1/2} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (74,14)$$

По поводу полученных формул надо сделать следующее замечание. Хотя они были выведены в предположении квазиклассичности относительного движения взаимодействующих частиц, они тем не менее остаются в силе и тогда, когда (при достаточно больших скоростях частиц) это движение уже квантуется. Причина этого заключается в том, что основную роль в $E_{\text{кул}}$ играет взаимодействие сравнительно удалённых частиц. Относительное же движение удалённых частиц соответствует большим значениям их орбитального момента количества движения и потому всегда квазиклассично.

Наконец, остановимся на вопросе о том, каким образом должны быть изменены полученные формулы в случае, если электроны в газе должны рассматриваться как Ферми-газ. Пусть $n_a (\mu_a)$ есть плотность частиц a -го рода как функция от их химического потенциала, вычисленная с помощью того или иного распределения — Больцмана или Ферми. При наличии внешнего электрического поля распределение плотности в пространстве получится заменой в этой функции μ_a на $\mu_{a0} - z_a e \varphi$, где μ_{a0} — значение химического потенциала в том месте, где $\varphi = 0$. Разлагая по степеням φ , получим приближённое равенство

$$n_a = n_{a0} - z_a e \varphi \frac{\partial n_{a0}}{\partial \mu_a}, \quad (74,15)$$

заменяющее соотношение (74,6) (для больцмановского газа $n_a \propto e^{\mu_a/kT}$, и (74,15) переходит в (74,6)). Повторяя с этим выражением все произведённые выше вычисления, получим постоянную κ

$$\kappa^2 = 4\pi e^2 \sum_a z_a^2 \frac{\partial n_{a0}}{\partial \mu_a}, \quad (74,16)$$

и следующее выражение для потенциальной энергии кулонового взаимодействия частиц газа:

$$U_{\text{кул}} = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{V}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right) \left(\sum_a z_a^2 \frac{\partial N_a}{\partial \mu_a} \right)^{1/2}. \quad (74,17)$$

Мы пишем здесь $U_{\text{кул}}$, а не $E_{\text{кул}}$, как в (74,11), поскольку при распределении Ферми учёт взаимодействия между частицами меняет также и их среднюю кинетическую энергию, так что (74,17) не даёт ещё полной добавки к энергии газа.

Вычислить искомую свободную энергию газа можно, однако, непосредственно из $U_{\text{кул}}$, не вычисляя предварительно полной энергии. Для этого замечаем, что в гамильтоновой функции рассматриваемого газа $E(p, q) = K(p) + U(q)$ потенциальная энергия кулонового взаимодействия $U(q)$ пропорциональна квадрату заряда e^2 . Поэтому, рассматривая e^2 как параметр, можно написать:

$$U(q) = e^2 \frac{\partial U(q)}{\partial (e^2)} = e^2 \frac{\partial E(p, q)}{\partial (e^2)}.$$

Усредняя это равенство и применив формулу (15,11) (с e^2 в качестве параметра λ), получим:

$$U_{\text{кул}} = e^2 \left(\frac{\partial F}{\partial (e^2)} \right)_{T, V},$$

где $U_{\text{кул}}$ есть выражение (74,17). Отсюда простым интегрированием получим:

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{2e^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{V}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right) \left(\sum_a z_a^2 \frac{\partial N_a}{\partial \mu_a} \right)^{1/2}. \quad (74,18)$$

В таком виде эта формула может быть применена в случае любой статистики.

Отметим, что для сильно вырожденного электронного газа производная $\frac{\partial N_a}{\partial \mu_a}$ мала по сравнению с её значением (N_a/kT) в невырожденном газе. Поэтому, в частности, наличие вырожденного электронного газа в первом приближении вообще не сказывается на значении радиуса Дебая — Хюккеля (74,16).

§ 75. Квантовомеханическое вычисление вириального коэффициента

При вычислении вириальных коэффициентов в § 71—73 мы исходили из классической статистики, что практически всегда оправдано. Представляет, однако, методический интерес вопрос о вычислении этих коэффициентов в квантовом случае; реально такой случай может представить гелий при достаточно низких температурах. Покажем, каким образом может быть вычислен второй вириальный коэффициент с учётом квантования парного взаимодействия частиц газа (*Бэт и Юленбек*, 1937). Мы будем рассматривать одноатомный газ, атомы которого не обладают электронным моментом; имея в виду случай гелия, будем для определённости считать также, что ядра атомов не имеют спина и что атомы подчиняются статистике Бозе.

В интересующем нас приближении достаточно сохранить в формуле (35,3), определяющей потенциал Ω , лишь первые три члена суммы по N :

$$\Omega = -kT \ln \left\{ 1 + \sum_n e^{\frac{\mu - E_{1n}}{kT}} + \sum_n e^{\frac{2\mu - E_{2n}}{kT}} \right\}. \quad (75,1)$$

Здесь E_{1n} обозначают уровни энергии отдельного атома, а E_{2n} — уровни энергии системы двух взаимодействующих атомов. Нашей целью является вычисление лишь тех поправочных членов в термодинамических величинах, которые связаны с непосредственным взаимодействием атомов; поправки же, связанные с квантовомеханическими обменными эффектами, имеющиеся уже в идеальном газе, определяются формулой (55,15), согласно которой «обменная» часть второго вириального коэффициента равна (в случае статистики Бозе)

$$B_{\text{обм}} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}. \quad (75,2)$$

Таким образом, наша задача сводится к вычислению суммы

$$Z^{(2)} = \sum_n e^{\frac{2\mu - E_{2n}}{kT}},$$

причём из неё должно ещё быть вычтено выражение, которое получилось бы для двух невзаимодействующих атомов.

Уровни энергии E_{2n} складываются из кинетической энергии движения центра инерции обоих атомов ($p^2/4m$, где p — импульс этого движения, m — масса атома) и энергии их относительного движения. Последнюю мы обозначим через ϵ ; это есть уровни энергии частицы с массой $m/2$ (приведённая масса двух атомов), движущейся в центральном поле $U_{12}(r)$ (U_{12} — потенциальная энергия взаимодействия атомов). Движение центра инерции всегда квазиклассично, и, производя обыч-

ным образом интегрирование по его координатам и импульсам (ср. § 42), получим:

$$Z^{(2)} = V e^{\frac{2\mu}{kT}} \left(\frac{mkT}{\pi h^2} \right)^{3/2} \sum e^{-\frac{\epsilon}{kT}}.$$

Если обозначить посредством $Z_{вз}$ ту часть суммы $Z^{(2)}$, которая связана со взаимодействием частиц, то мы можем написать Ω в виде

$$\Omega = \Omega_{ид} - kTV e^{\frac{2\mu}{kT}} \left(\frac{mkT}{\pi h^2} \right)^{3/2} Z_{вз}.$$

Рассматривая второй член как малую добавку к первому и выражая его через T , V и N (с помощью формулы (45,5) для химического потенциала идеального газа), получим для свободной энергии выражение

$$F = F_{ид} - kT \frac{8N^2}{V} \left(\frac{\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2} Z_{вз}.$$

Дифференцируя по V , получим давление, причём интересующая нас обусловленная взаимодействием атомов часть вириального коэффициента равна

$$B_{вз}(T) = -8 \left(\frac{\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2} Z_{вз}. \quad (75,3)$$

Спектр уровней энергии ϵ состоит из дискретного спектра отрицательных значений (соответствующих финитному относительному движению атомов) и непрерывного спектра положительных значений (инфинитное движение). Первые обозначим посредством ϵ_n ; вторые же можно написать в виде p^2/m , где p — импульс относительного движения атомов, разошедшихся на большое расстояние друг от друга. Сумма

$$\sum_n e^{\frac{\epsilon_n}{kT}}$$

по дискретному спектру входит в $Z_{вз}$ целиком. Из интеграла же по непрерывному спектру надо отделить часть, соответствующую свободному движению невзаимодействующих частиц. Для этого применим следующий приём.

На больших расстояниях r волновая функция стационарного состояния с орбитальным моментом l и положительной энергией p^2/m имеет асимптотический вид ¹⁾

$$\psi = \frac{\text{const}}{r} \sin \left(\frac{p}{h} r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right),$$

¹⁾ См. «Квантовая механика», часть 1, § 33, формула (33,16).

где фазы $\delta_l = \delta_l(p)$ зависят от конкретного вида поля $U_{12}(r)$. Положим формально, что область изменения расстояния r ограничена весьма большим, но конечным значением R . Тогда импульс p сможет принимать лишь дискретный ряд значений, определяющихся граничным условием, требующим обращения ψ в нуль при $r = R$:

$$\frac{p}{h}R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi,$$

где s — целые числа. Но при большом R ряд этих значений очень густ, и в сумме

$$\sum_p e^{-\frac{p^2}{mkT}}$$

можно перейти к интегрированию. Для этого при заданном l умножаем суммируемое выражение на

$$ds = \frac{1}{\pi} \left(\frac{R}{h} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) dp$$

и интегрируем по dp , после чего результат должен ещё быть умножен на $2l+1$ (кратность вырождения по направлениям орбитального момента) и просуммирован по l :

$$\sum_p e^{-\frac{p^2}{mkT}} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty \left(\frac{R}{h} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) e^{-\frac{p^2}{mkT}} dp.$$

Для частиц, подчиняющихся статистике Бозе и не обладающих спином, координатные волновые функции должны быть симметричными; это значит, что допустимы лишь чётные значения l , так что суммирование по l производится по всем чётным числам.

При свободном движении все фазы $\delta_l = 0$. Поэтому выражение, остающееся при $\delta_l = 0$, есть та часть суммы, которая должна быть отброшена как не связанная со взаимодействием атомов. Таким образом, получаем для искомого $Z_{вз}$ следующее выражение:

$$Z_{вз} = \sum_n e^{\frac{|s_n|}{kT}} + \frac{1}{\pi} \sum_l \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-\frac{p^2}{mkT}} dp, \quad (75,4)$$

а вириальный коэффициент $B = B_{обм} + B_{вз}$ равен

$$B(T) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi h^2}{mkT} \right)^{3/2} (1 + 16Z_{вз}). \quad (75,5)$$

Как известно, фазы δ_l определяют амплитуду рассеяния частиц, движущихся в поле $U_{12}(r)$, согласно формуле ¹⁾

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{2ip} \sum_l (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta),$$

где P_l — полиномы Лежандра, θ — угол между направлениями падения и рассеяния; суммирование в данном случае производится по всем чётным значениям l . В связи с этим оказывается возможным выразить интеграл в (75,4) через амплитуду рассеяния. Именно, легко проверить непосредственной подстановкой выражения для $f(\theta)$ справедливость следующего соотношения:

$$\begin{aligned} \sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} &= \\ &= \frac{1}{2\hbar} \frac{d}{dp} \{p [f(0) + f^*(0)]\} + \frac{i}{4\pi\hbar^2} \int p^2 \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p} \right) d\omega. \end{aligned}$$

Стоящая же слева сумма есть как раз подинтегральное выражение в (75,4), и в результате его подстановки (и интегрирования по частям в одном из членов) получим:

$$\begin{aligned} Z_{\text{вз}} &= \sum_n e^{\frac{|\epsilon_n|}{kT}} + \frac{1}{\pi\hbar m kT} \int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{mkT}} [f(0) + f^*(0)] dp + \\ &+ \frac{i}{(2\pi\hbar)^2} \int \int p^2 e^{-\frac{p^2}{mkT}} \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p} \right) dp d\omega. \quad (75,6) \end{aligned}$$

Если в поле $U_{12}(r)$ имеются дискретные уровни, то при достаточно низких температурах температурная зависимость $B(T)$ будет в основном определяться экспоненциально возрастающей с уменьшением T суммой по дискретным уровням. Дискретные уровни, однако, могут и отсутствовать вовсе; тогда вириальный коэффициент будет зависеть от температуры по степенному закону (если учесть, что при $p \rightarrow 0$ амплитуда рассеяния стремится к постоянному пределу, то легко найти, что при достаточно низких температурах B будет определяться в основном членом $B_{\text{обм}}$).

ЗАДАЧА

В квазиклассическом случае определить квантовую поправку (порядка \hbar^2) в вириальном коэффициенте $B(T)$ одноатомного газа.

Решение. Поправка к классической свободной энергии даётся формулой (33,15). Учтявая, что в данном случае осуществляется лишь парное

¹⁾ См., например, «Квантовая механика», часть 1, § 105. Эффективное сечение рассеяния в элемент телесного угла $d\omega$ есть $|f(\theta)|^2 d\omega$.

взаимодействие атомов и что U_{12} — функция только от расстояния между атомами, найдём:

$$B_{\text{кв}} = \frac{\pi \hbar^2}{6m(kT)^3} \int_0^{\infty} \left(\frac{dU_{12}}{dr} \right)^2 e^{-\frac{U_{12}}{kT}} r^2 dr.$$

Это выражение представляет собой поправку к основному, классическому значению, даваемому формулой (71,5). Отметим, что $B_{\text{кв}} > 0$.

§ 76. Вырожденный «почти идеальный» газ

Перейдём к вопросу о термодинамических свойствах «почти идеального» сильно вырожденного газа (состоящего из нейтральных частиц) при температурах, близких к абсолютному нулю (в предыдущем параграфе речь шла лишь о слабо вырожденном «почти бoльцмановском» газе). Реально такой газ в природе не осуществляется, так как благодаря притяжению между молекулами вещество не может существовать при абсолютном нуле в виде газа и конденсируется. Однако ввиду значительного теоретического интереса этого вопроса имеет смысл рассмотреть воображаемую модель газа, частицы которого взаимно отталкиваются.

Для Ферми-газа этот вопрос сравнительно более прост. Дело в том, что для достаточно разреженного газа, о котором и идёт речь, энергия взаимодействия частиц всегда мала по сравнению с их кинетической энергией. Действительно, энергия взаимодействия одной частицы газа с остальными пропорциональна первой степени плотности n газа¹⁾, а её средняя кинетическая энергия пропорциональна $n^{2/3}$ (согласно (56,6)); при малых n , следовательно, первая мала по сравнению со второй. Это обстоятельство позволяет применить в данном случае обычные методы теории возмущений; соответствующие вычисления, однако, не были ещё произведены²⁾.

Значительно бoльшие трудности и бoльший интерес представляет случай Бозе-газа. Здесь «невозмущённая» энергия (энергия основного состояния идеального газа, в котором он находится при $T=0$) не только не велика по сравнению с энергией взаимодействия частиц, но, напротив, равна нулю (все частицы — в низшем квантовом состоянии с равной нулю энергией). Поэтому обычные методы теории возмущений здесь вообще неприменимы.

Н. Н. Боголюбов в интересной работе на эту тему³⁾ путём остроумного применения теории возмущений в методе вторичного

¹⁾ Разумеется, предполагается, что силы взаимодействия между частицами достаточно быстро спадают с расстоянием.

²⁾ Задача же об определении энергетического спектра такого газа крайне затрудняется совершенно недостаточной ясностью общих свойств фермиевского типа спектров (§ 68).

³⁾ Н. Н. Боголюбов, Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 67, 1947.

квантования удалось полностью определить энергетический спектр слабо возбуждённых состояний почти идеального Бозе-газа (спектр бозевского типа — см. § 66). Однако результаты Боголюбова находятся в противоречии с волновой функцией нормального состояния рассматриваемой системы, которую можно определить из независимых соображений ¹⁾ (получаются несовпадающие выражения для распределения частиц газа по импульсам в нормальном состоянии). Таким образом, эту весьма трудную проблему в настоящее время ещё нельзя считать полностью разрешённой.

¹⁾ A. V i j l, Physica, 7, 869, 1940.

ГЛАВА VIII

РАВНОВЕСИЕ ФАЗ

§ 77. Условия равновесия фаз

Состояние (равновесное) однородного тела определяется заданием каких-либо двух термодинамических величин, например объема V и энергии E . Однако нет никаких оснований утверждать, что при всякой заданной паре значений V и E тепловому равновесию будет соответствовать именно однородное состояние тела. Может оказаться, что при данных объеме и энергии в тепловом равновесии тело не является однородным, а распадается на две соприкасающиеся однородные части, находящиеся в различных состояниях.

Такие состояния вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой, называются различными *фазами* вещества.

Напишем условия равновесия двух фаз друг с другом. Прежде всего, как и для любых находящихся в равновесии тел, должны быть равны температуры T_1 и T_2 обеих фаз:

$$T_1 = T_2.$$

Далее должно выполняться условие равенства давлений в обеих фазах:

$$P_1 = P_2,$$

поскольку на поверхности их соприкосновения силы, с которыми обе фазы действуют друг на друга, должны быть равны и противоположны.

Наконец, должно выполняться условие равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_1 = \mu_2,$$

которое выводится для двух фаз в точности тем же образом, как это было сделано в § 25 для любых двух соприкасающихся участков тела. Если потенциалы выражены как функции от давления и температуры, то, обозначая равные друг другу температуры и давления обеих фаз через T и P , мы получим уравнение

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \tag{77,1}$$

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 давлениях и температуре; наоборот, задание одной из этих величин вполне определяет вторую.

Если откладывать на осях координат давление и температуру, то точки, в которых возможно равновесие фаз, будут лежать на некоторой кривой (кривой равновесия фаз). При этом точки, лежащие по сторонам этой кривой, будут представлять собой однородные состояния тела. При изменении состояния тела вдоль линии, пересекающей кривую равновесия, наступает расслоение фаз (в точке пересечения кривой), после чего тело переходит в другую фазу. Заметим, что при медленном изменении состояния тела оно иногда может остаться однородным даже тогда, когда при полном равновесии 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, чтобы немедленно произошли расслоение и переход в другую фазу. Примерами являются переохлаждённый пар и перегретая жидкость.

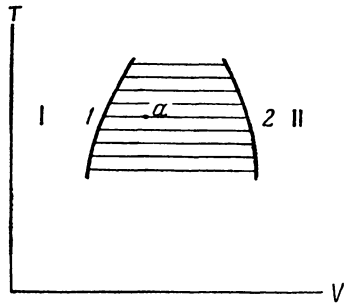


Рис. 10.

Если изображать равновесие фаз с помощью диаграммы, в которой на осях координат откладываются температура и объём (относённый к определённому количеству вещества), то состояния, в которых имеются одновременно две фазы, будут заполнять целую область плоскости, а не только одну кривую; это отличие от диаграммы P, T связано с тем, что объём V в противоположность давлению неодинаков у обеих фаз. В результате получается диаграмма изображённого на рис. 10 типа. Точки в областях I и II по обе стороны заштрихованной области соответствуют однородным первой и второй фазам. Заштрихованная же область изображает состояния, в которых обе фазы находятся в равновесии друг с другом: в какой-либо точке a находятся в равновесии фазы I и II с удельными объёмами, определяемыми абсциссами точек 1 и 2 , лежащих на горизонтальной прямой, проходящей через точку a . Непосредственно из баланса количества вещества легко заключить, что количества фаз I и II при этом обратно пропорциональны длинам отрезков $a1$ и $a2$ (так называемое «правило рычага»).

Аналогично условиям равновесия двух фаз равновесие трёх фаз одного и того же вещества определяется равенствами

$$P_1 = P_2 = P_3, \quad T_1 = T_2 = T_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3. \quad (77,2)$$

Если обозначить снова общие значения давления и температуры трёх фаз посредством P и T , то мы получим условия

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T). \quad (77,2)$$

Это есть два уравнения с двумя неизвестными P и T ; они имеют в качестве решений определённые пары значений P и T . Состояния, в которых одновременно существуют три фазы (так называемые *тройные точки*), на диаграмме P, T изобразятся изолированными точками, являющимися точками пересечения кривых равновесия каждой двух из трёх фаз (рис. 11; области I, II, III — области трёх однородных фаз). Равновесие более чем трёх фаз одного и того же вещества, очевидно, невозможно.

На диаграмме T, V окрестность тройной точки имеет вид, изображённый на рис. 12, где заштрихованные области — области попар-

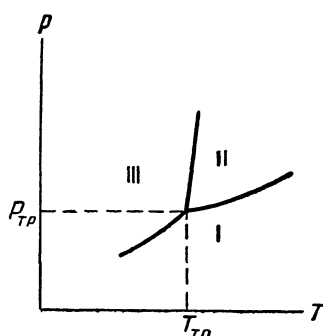


Рис. 11.

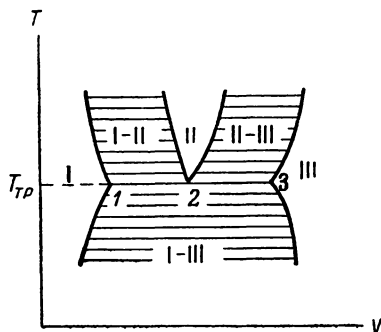


Рис. 12.

ного равновесия фаз; удельные объёмы трёх фаз, находящихся в равновесии в тройной точке (при температуре $T_{тр}$), определяются абсциссами точек 1, 2, 3.

Переход из одной фазы в другую сопровождается выделением или поглощением некоторого количества тепла (так называемая *скрытая теплота перехода* или просто *теплота перехода*). Согласно условиям равновесия такой переход происходит при постоянных давлении и температуре. Но при процессе, протекающем при постоянном давлении, количество поглощаемого телом тепла равно изменению его тепловой функции. Поэтому теплота q перехода, отнесённая к одной молекуле, есть

$$q = \omega_2 - \omega_1, \quad (77,3)$$

где ω_1 и ω_2 — тепловые функции обеих фаз, отнесённые к одной молекуле.

Поскольку μ (для тел, состоящих из одного вещества) есть термодинамический потенциал на одну молекулу, то можно написать

$\mu = \epsilon - Ts + Pv$ (ϵ , s , v — молекулярные энергия, энтропия и объём). Поэтому условие $\mu_1 = \mu_2$ даёт:

$$(\epsilon_2 - \epsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0,$$

где T и P — температура и давление обеих фаз, откуда

$$q = T(s_2 - s_1). \quad (77,4)$$

Теплота перехода равна, следовательно, разности энтропий обеих фаз, помноженной на температуру, при которой совершается переход. Тепло 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 (77,4) вытекает и непосредственно из того, что $q = \int T ds$, а температура постоянна (эта формула применима здесь, так как переход совершается обратимо — обе фазы во время перехода остаются в равновесии друг с другом).

Пусть две кривые на рис. 13 изображают химические потенциалы двух фаз как функции 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 ниже T_0 существует, т. е. является устойчивой, первая фаза, а при температурах выше T_0 — вторая. Это следует из того, что устойчиво то состояние, в котором μ меньше (так как термодинамический потенциал стремится при заданных P и T к минимуму). С другой стороны, в точке пересечения обеих кривых значение производной $\frac{\partial \mu_1}{\partial T}$ больше, чем значение $\frac{\partial \mu_2}{\partial T}$, т. е. энтропия первой фазы $s_1 = -\frac{\partial \mu_1}{\partial T}$ меньше, чем энтропия второй $s_2 = -\frac{\partial \mu_2}{\partial T}$. 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. Этот результат можно было бы получить и из принципа Ле-Шателье.

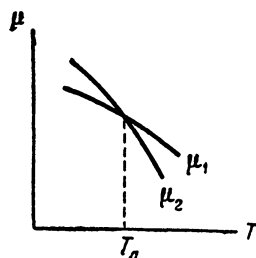


Рис. 13.

Задачи

1. Определить температурную зависимость давления насыщенного пара над твёрдым телом (пар рассматривать как идеальный газ; как газ, так и твёрдое тело обладают постоянными теплоёмкостями).

Решение. Химический потенциал пара определяется формулой (43,4), а твёрдого тела — формулой (62,6) (ввиду относительной малости давления насыщенного пара можно для твёрдого тела пренебречь величиной PV и считать Φ равным F). Приравнявая оба выражения, найдём:

$$P = \text{const } T^{(c_{p2} - c_1)/k} e^{(\epsilon_{01} - \epsilon_{02})/kT},$$

где индекс 1 относится к твёрдому телу, 2 — к пару.

В том же приближении тепловую функцию твёрдого тела можно считать равной его энергии; теплота перехода (теплота возгонки) $q = \omega_2 - \omega_1$ равна

$$q = (c_{p2} - c_1) T + (\epsilon_{02} - \epsilon_{01}).$$

В частности, теплота перехода при $T = 0$ есть $q_0 = \epsilon_{02} - \epsilon_{01}$, так что можно написать:

$$P = \text{const } T^{(c_{p2} - c_1)/k} e^{-q_0/kT}.$$

2. Определить скорость испарения конденсированного тела в пустоту. Решение. Скорость испарения в пустоту определяется числом частиц, покидающих в единицу времени единицу площади поверхности тела. Рассмотрим тело, находящееся в равновесии со своим насыщенным паром. Тогда число частиц, покидающих поверхность тела, равно числу частиц, падающих в течение того же времени на эту поверхность и «прилипающих» к ней, т. е. равно

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi mkT}} (1 - R),$$

где $P_0 = P_0(T)$ — давление насыщенного пара, а R — некоторый средний «коэффициент отражения» частиц газа, сталкивающихся с поверхностью тела (см. (39,2)). Если P_0 не слишком велико, то число частиц, покидающих поверхность тела, не зависит от того, имеется ли в окружающем пространстве пар или нет, так что написанное выражение определяет искомую скорость испарения в пустоту.

§ 78. Формула Клапейрона-Клаузиуса

Продифференцируем обе стороны условия равновесия

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

по температуре, при этом, разумеется, надо помнить, что давление P — не независимая переменная, а функция температуры, определяемая этим самым уравнением. Поэтому пишем:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT}.$$

Пользуясь тождеством $d\mu = -s dT + v dP$ (24,12), мы получаем отсюда:

$$-s_1 + v_1 \frac{dP}{dT} = -s_2 + v_2 \frac{dP}{dT},$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \quad (78,1)$$

где s_1 , v_1 и s_2 , v_2 — молекулярные энтропии и объёмы обеих фаз.

В этой формуле разность $s_1 - s_2$ удобно выразить через теплоту перехода из одной фазы в другую. Подставляя $q = T(s_2 - s_1)$, находим так называемую *формулу Клапейрона-Клаузиуса*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (78,2)$$

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, написанная в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q},$$

определяет изменение температуры перехода между двумя фазами (например, точки замерзания или кипения) при изменении давления. Так как молекулярный объём газа всегда больше объёма жидкости, а при переходе жидкости в пар тепло поглощается, то, следовательно, температура кипения при увеличении давления всегда повышается ($\frac{dT}{dP}$ положительно). Точка же замерзания при увеличении давления повышается или понижается, смотря по тому, увеличивается или уменьшается объём при плавлении.

Все эти следствия формулы (78,2) находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье. Рассмотрим, например, жидкость, находящуюся в равновесии со своим насыщенным паром. Если увеличить давление, то температура кипения должна повыситься, вследствие чего часть пара перейдёт в жидкость, что в свою очередь повлечёт за собой уменьшение давления, т. е. система как бы противодействует выводящему её из равновесия воздействию.

Рассмотрим частный случай формулы (78,2), когда речь идёт о равновесии твёрдого или жидкого тела с его паром. Формула (78,2) определяет тогда изменение давления насыщенного пара с температурой.

Объём газа обычно значительно больше объёма конденсированного тела, содержащего столько же частиц. Поэтому мы можем пренебречь в (78,2) объёмом v_1 по сравнению с объёмом v_2 (мы считаем второй фазой газ), т. е. принять $\frac{dP}{dT} = \frac{q}{Tv_2}$. Рассматривая пар как идеальный газ, выразим его объём через давление и температуру согласно формуле Клапейрона $v_2 = kT/P$; мы получаем тогда:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{kT^2},$$

или

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{kT^2}. \quad (78,3)$$

Отметим, что в интервалах температуры, в которых теплоту перехода можно считать постоянной, давление насыщенного пара меняется с температурой по экспоненциальному закону ($\sim e^{-q/kT}$).

З а д а ч и

1. Определить теплоёмкость пара вдоль кривой равновесия жидкости и её насыщенного пара (т. е. теплоёмкость для процесса, при котором жидкость всё время находится в равновесии со своим насыщенным паром). Пар считается идеальным газом.

Р е ш е н и е. Искомая теплоёмкость h равна

$$h = T \frac{ds}{dT},$$

где $\frac{ds}{dT}$ — производная вдоль кривой равновесия, т. е.

$$h = T \frac{ds}{dT} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = c_p - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dT}.$$

Подставляя для $\frac{dP}{dT}$ выражение (78,3) и $v = kT/P$, находим:

$$h = c_p - \frac{q}{T}.$$

При низких температурах h отрицательно, т. е. если отнимать тепло так, чтобы пар всё время был в равновесии с жидкостью, его температура может повышаться.

2. Определить изменение объёма пара с температурой для процесса, при котором пар всё время находится в равновесии с жидкостью (т. е. вдоль кривой равновесия жидкости и её пара).

Р е ш е н и е. 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 (78,3) и для объёма $v = kT/P$, находим:

$$\frac{dv}{dT} = \frac{1}{P} \left(k - \frac{q}{T} \right).$$

При низких температурах $\frac{dv}{dT} < 0$, т. е. при рассматриваемом процессе объём пара уменьшается с увеличением температуры.

§ 79. Критическая точка

Кривая фазового равновесия (в плоскости P , T) может в некоторой точке окончиться (рис. 14); такая точка называется *критической*, а соответствующие ей температура и давление — *критической температурой* и *критическим давлением*. При температурах выше $T_{кр}$ и при давлениях, больших $P_{кр}$, не существует различных фаз, и тело

всегда однородно. Можно сказать, что в критической точке исчезает различие между обеими фазами. Понятие о критической точке было впервые введено *Д. И. Менделеевым* (1860).

В координатах T, V диаграмма равновесия при наличии критической точки выглядит так, как это изображено на рис. 15. По мере приближения температуры к её критическому значению удельные объёмы находящихся друг с другом в равновесии фаз сближаются и в критической точке (K на рис. 15) совпадают. Аналогичный вид имеет диаграмма в координатах P, V .

При наличии критической точки между всякими двумя состояниями вещества может быть произведён непрерывный переход, при котором ни в какой момент не происходит расслоения на две фазы — для этого надо менять состояние вдоль какой-либо кривой, огибающей критическую точку и нигде не пересекающей кривую равнове-

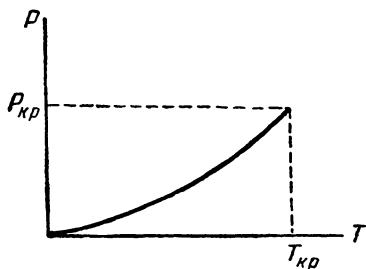


Рис. 14.

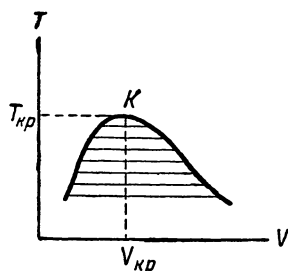


Рис. 15.

сия. В этом смысле при наличии критической точки становится условным самое понятие о различных фазах, и невозможно во всех случаях указать, какие состояния являются одной фазой, а какие — другой. Строго говоря, можно говорить о двух фазах лишь тогда, когда они существуют обе одновременно, соприкасаясь друг с другом, т. е. в точках, лежащих на кривой равновесия.

Ясно, что критическая точка может существовать лишь для таких фаз, различие между которыми имеет лишь чисто количественный характер. Таковы жидкость и газ, отличающиеся друг от друга лишь большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами.

Критическую температуру жидкости Менделеев называл её *абсолютной точкой кипения*.

Такие же фазы, как жидкость и твёрдое тело (кристалл) или различные кристаллические модификации вещества, качественно различны между собой, так как отличаются своей внутренней симметрией (см. об этом подробнее в главе XIII). Ясно, что о всяком свойстве (элементе) симметрии можно сказать только либо, что оно есть, либо, что его нет; оно может появиться или исчезнуть лишь сразу, скачком, а не постепенно. В каждом состоянии тело будет обладать либо одной, либо другой симметрией, и потому всегда можно

указать, к которой из двух фаз оно относится. Критическая точка, следовательно, для таких фаз не может существовать, и кривая равновесия должна либо уходить на бесконечность, либо заканчиваться, пересекаясь с кривыми равновесия других фаз.

Обычная точка фазового перехода не представляет собой в математическом отношении какой-либо особой точки для термодинамических величин вещества. Действительно, каждая из фаз может существовать (хотя бы как метастабильная) и по другую сторону от точки перехода; термодинамические неравенства в этой точке не нарушаются. В точке перехода химические потенциалы обеих фаз равны друг другу: $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$; для каждой же из функций $\mu_1(P, T)$ и $\mu_2(P, T)$ эта точка ничем не замечательна.

Изобразим в плоскости P, V какую-либо *изотерму* жидкости и газа, т. е. кривую зависимости P от V при изотермическом расширении однородного тела (abc и def на рис. 16). Согласно термодина-

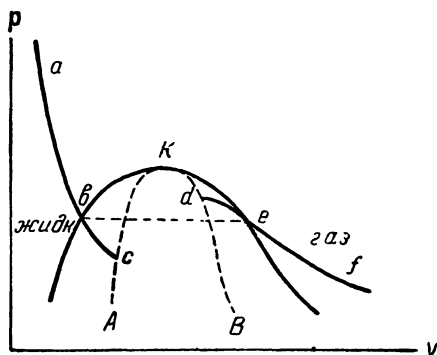


Рис. 16.

мическому неравенству $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$, P есть убывающая функция V .

Такой наклон изотерм должен сохраниться и на некотором протяжении за точками их пересечения с кривой равновесия жидкости и газа (точки b и e); участки bc и ed изотерм соответствуют метастабильным перегретой жидкости и переохлаждённому пару, в которых термодинамические неравенства попрежнему соблюдаются¹⁾. Если учесть, что точки b и e , соответствующие находящимся друг с другом в равновесии жидкости и газу, имеют одинаковую ординату P , то ясно, что обе изотермы не могут перейти друг в друга непрерывным образом, и между ними должен быть разрыв. Изотермы заканчиваются в точках (c и d), в которых нарушается термодинамическое неравенство, т. е. $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ обращается в нуль. Построив геометрическое место точек

окончания изотерм жидкости и газа, мы получим кривую (AKB на рис. 16), на которой нарушаются (для однородного тела) термодинамические неравенства; она ограничивает область, в которой тело ни при каких условиях не может существовать как однородное. Области

¹⁾ Полностью равновесному изотермическому изменению состояния между точками b и e соответствует, конечно, горизонтальный прямой отрезок be , на котором происходит расслоение на две фазы.

между этой кривой и кривой равновесия фаз суть области, в которых возможно существование перегретой жидкости и переохлаждённого пара. Очевидно, что в критической точке обе кривые должны касаться друг друга, как это и изображено на рис. 16.

Что касается точек, лежащих на самой кривой AKB , то из них реально существующим состояниям однородного тела соответствует лишь одна точка — критическая точка K — единственная, в которой эта кривая соприкасается с областью устойчивых однородных состояний. Согласно сказанному выше в критическом состоянии имеем:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (79,1)$$

В следующем параграфе будет показано, что для устойчивости состояния, в котором $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ обращается в нуль, необходимы одновременное обращение в нуль второй производной

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (79,2)$$

и отрицательность третьей:

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \quad (79,3)$$

Два уравнения (79,1—2) представляют собой два уравнения с двумя неизвестными, которые могут быть удовлетворены лишь в изолированной точке — критической точке вещества.

Из равенства (79,1) и формулы (16,10) для разности $C_p - C_v$ следует, что в критической точке

$$C_p = \infty, \quad (79,4)$$

теплоёмкость при постоянном давлении обращается в бесконечность. Теплоёмкость же C_v и адиабатическая сжимаемость остаются конечными; для последней имеем в критической точке согласно (16,16) и (79,1):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2.$$

Полезно указать, что условие (79,1) в критической точке может быть получено и из следующих простых соображений. Вблизи критической точки удельные объёмы жидкости и пара близки друг к другу. Обозначив их посредством V и $V + \delta V$, напишем условие равенства давлений обеих фаз в виде

$$P(V, T) = P(V + \delta V, T). \quad (79,5)$$

Разложив правую сторону равенства по степеням δV и разделив на малую, но конечную величину δV , найдём:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{\delta V}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T + \dots = 0. \quad (79,6)$$

Отсюда видно, что при стремлении δV к нулю, т. е. в критической точке, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ во всяком случае должно обратиться в нуль.

В связи с обсуждением вопроса о метастабильных состояниях жидкости отметим следующее интересное обстоятельство. Участок изотермы, соответствующий перегретой жидкости (*bc* на рис. 16), может оказаться расположенным частично под осью абсцисс. Другими словами, перегретая жидкость может обладать отрицательным давлением; такая жидкость действует на ограничивающую её поверхность с силой, направленной внутрь объёма жидкости. Таким образом, давление не есть величина непременно положительная, и в природе могут существовать — хотя только как метастабильные — также и состояния тела с отрицательными значениями давления (об этом уже шла речь в § 12).

Наконец, необходимо добавить следующее замечание по поводу сделанных в этом параграфе утверждений о критической точке. Вывод условий (79,1—3) (лежащих, в частности, в основе развиваемой в § 81 дальнейшей теории) исходит по существу из предположения о том, что на линии *AKB*, в том числе в самой критической точке, термодинамические величины вещества (как функции переменных *T* и *V*) не имеют никакой математической особенности, так что эта кривая характеризуется лишь обращением $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ в нуль¹⁾. Между тем есть все основания ожидать, что в действительности линия, ограничивающая область, в которой существование однородного тела вообще невозможно, есть линия особых точек термодинамических величин. Характер этой особенности до настоящего времени, однако, никем не был выяснен, и не известно, отражается ли она на существенных результатах излагаемой теории²⁾.

1) Как функции переменных *P* и *T* термодинамические величины имеют при этом особенность в связи с обращением в нуль якобиана преобразования переменных $\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)}$.

2) Тот факт, что в критической точке обращаются в нуль производные $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$, можно, повидимому, считать несомненным на основании экспериментальных данных о свойствах вещества вблизи этой точки. Что же касается конечности третьей производной $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T$, то в справедливости такого предположения может быть гораздо меньше уверенности.

§ 80. Термодинамические неравенства в критической точке

При выводе термодинамических неравенств § 21 мы исходили из условия (21,1)

$$\delta E - T \delta S + P \delta V > 0, \quad (80,1)$$

которое должно удовлетворяться при всяком малом отклонении от равновесия для любой малой части тела. Отсюда было получено неравенство

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 > 0, \quad (80,2)$$

выполняющееся при условиях

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \quad (80,3)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (80,4)$$

Первое из этих неравенств даёт $C_v > 0$, а второе: $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$.

Интересующему нас теперь случаю $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$ соответствует особый случай условий экстремума, когда в (80,4) стоит знак равенства:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 = 0. \quad (80,5)$$

Квадратичная форма (80,2) может быть теперь, в зависимости от значений δS и δV , как положительной, так и равной нулю; поэтому вопрос о том, имеет ли величина $E - T_0 S + P_0 V$ минимум, требует дальнейшего исследования.

Мы должны, очевидно, исследовать именно тот случай, когда в (80,2) стоит знак равенства:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 = 0. \quad (80,6)$$

Принимая во внимание (80,5), это равенство можно переписать следующим образом:

$$\frac{1}{\partial^2 E}{\partial S^2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V \right)^2 = \frac{1}{\partial^2 E}{\partial S^2} \left[\delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \right]^2 = 0.$$

Поскольку $\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T$, отсюда следует, что $\delta T = 0$. Таким образом, равенство (80,6) означает, что мы должны рассматривать отклонения от равновесия при неизменной температуре.

При постоянной температуре исходное неравенство (80,1) принимает вид

$$\delta F + P \delta V > 0. \quad (80,7)$$

Разлагая изменение свободной энергии в ряд по степеням δV (при $T = \text{const}$), получим:

$$\begin{aligned} \delta F &= \frac{\partial F}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \delta V^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \delta V^3 + \frac{1}{4!} \frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \delta V^4 + \dots = \\ &= -P \delta V - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \delta V^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T \delta V^3 - \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T \delta V^4 - \dots \end{aligned}$$

Подставляя в (80,7) и учитывая, что предполагается $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$, находим:

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T \delta V^4 + \dots < 0.$$

Для того чтобы это неравенство было справедливо при любом δV , необходимо, чтобы член третьего порядка обратился в нуль, а член четвёртого порядка был отрицательным:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0. \quad (80,8)$$

Отметим, что случай, когда в (80,3) стоит знак равенства, т. е.

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = 0$$

(или, что то же, $C_v = \infty$), невозможен, так как при этом заведомо нарушится условие (80,4). Одновременное же обращение в нуль обоих выражений (80,3) и (80,4) тоже невозможно. Действительно, условия равновесия при $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$ требуют, как мы только что выяснили, обращения в нуль также и величины $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T$; если присоединить ещё одно новое условие, то получится три уравнения с двумя неизвестными, не имеющие, вообще говоря, общих решений. Таким образом, теплоёмкость C_v не может обратиться в бесконечность.

§ 81. Свойства вещества вблизи критической точки

Исходя из условий

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T < 0,$$

которые предполагаются выполненными в критической точке, можно исследовать свойства вещества в состояниях, близких к критическому. Подчеркнём лишний раз, что достоверность результатов такого исследования остаётся сомнительной впредь до выяснения характера особенности, которую, вероятно, имеют термодинамические величины в критической точке.

Введём обозначения¹⁾

$$T - T_{кр} = t, \quad V - V_{кр} = v; \quad (81,1)$$

мы будем рассматривать свойства вещества при малых t и v . Разложим $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ в ряд по степеням t и v , ограничившись первыми членами разложения:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = At + Bv^2. \quad (81,2)$$

Члена, пропорционального v , в этом разложении нет, так как коэффициент при v есть вторая производная от давления по объёму, равная в критической точке нулю. Что касается члена с произведением tv , то он во всяком случае меньше члена At ; то же относится к члену, пропорциональному t^2 . Наоборот, Bv^2 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 $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0$, коэффициент B должен быть положительным:

$$B > 0. \quad (81,3)$$

Кроме того, во всех точках вблизи критической, представляющих собой устойчивые состояния тела, должно быть:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0.$$

В частности, все точки с температурой больше $T_{кр}$ (т. е. $t > 0$) должны соответствовать устойчивым состояниям (здесь никогда не происходит разделения на фазы). Отсюда видно, что и коэффициент A должен быть положительным:

$$A > 0. \quad (81,4)$$

Из (81,2) интегрированием находим для давления вблизи критической точки выражение

$$P = -Atv - \frac{Bv^3}{3} + f(t), \quad (81,5)$$

где $f(t)$ есть функция только от t , не существенная для наших целей.

Формула (81,5) определяет вид изотерм однородного вещества вблизи критической точки. При $t > 0$ (выше критической точки) изотерма $P(v)$ есть монотонно убывающая функция (кривая 1 на рис. 17). Изотерма, соответствующая критической температуре ($t = 0$), имеет в критической точке ($v = 0$) точку перегиба (кривая 2). Наконец,

1) Не смешивать v в этом параграфе с молекулярным объёмом, которым мы пользуемся в других параграфах!

при температурах ниже критической ($t < 0$) изотермы (кривые 3 и 4) имеют максимум и минимум, между которыми лежит участок с $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t > 0$ (изображённый на рис. 17 пунктиром), не соответствующий каким бы то ни было реально существующим в периоде однородным состояниям вещества¹⁾.

Как уже было объяснено в § 79, равновесному переходу жидкости в газ соответствует некоторый горизонтальный прямой отрезок (AD на изотерме 4), AB есть изотерма перегретой жидкости, DC — переохлаждённого пара.

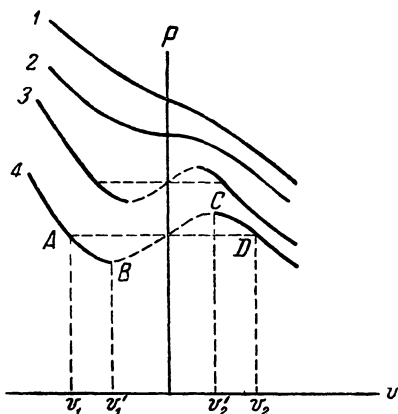


Рис. 17.

вдоль изотермы $ABCD$. Поскольку при $T = \text{const}$ имеем $d\mu = V dP = (V_{\text{кр}} + v) dP$, то

$$\int_1^2 d\mu = \int_1^2 v dP + V_{\text{кр}} (P_2 - P_1) = 0;$$

но давления обеих фаз в равновесии одинаковы, $P_1 = P_2$, так что окончательно

$$\int_1^2 v dP = 0. \quad (81,6)$$

Написав этот интеграл в виде

$$\int_{v_1}^{v_2} v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t dv = 0$$

¹⁾ В действительности можно ожидать, что в теории, учитывающей правильным образом особенность термодинамических величин на границе метастабильных состояний, никакой кривой BC вообще не будет.

²⁾ Под объёмом везде имеется в виду, конечно, объём, отнесённый к определённому количеству вещества.

и подставив вблизи критической точки выражение (81,2), найдём, что подинтегральное выражение есть нечётная функция v . Поэтому ясно, что должно быть

$$v_1 = -v_2. \quad (81,7)$$

Используя теперь условие равенства давлений и формулу (81,5), найдём:

$$Atv_1 + \frac{Bv_1^3}{3} = -Atv_1 - \frac{Bv_1^3}{3},$$

т. е.

$$At + \frac{Bv_1^2}{3} = 0,$$

и то же самое для v_2 . Отсюда

$$v_1 = -v_2 = -\sqrt{\frac{-3At}{B}}. \quad (81,8)$$

Таким образом, v_1 и v_2 равны друг другу по абсолютной величине и пропорциональны корню из $T_{кр} - T$. Другими словами, кривая равновесия фаз в диаграмме T, v имеет в критической точке простой максимум.

Легко определить также объёмы v'_1 и v'_2 , соответствующие границам метастабильных областей (точки B и C на изотерме 4 рис. 17). В этих точках имеем:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t = At + Bv^2 = 0,$$

откуда

$$v'_1 = -v'_2 = -\sqrt{\frac{-At}{B}}. \quad (81,9)$$

Эти объёмы тоже пропорциональны корню из $T_{кр} - T$ и в $\sqrt{3}$ раз меньше объёмов v_1 и v_2 при той же температуре.

Теплота перехода (скрытая теплота испарения) в критической точке обращается в нуль. Закон, по которому происходит это исчезновение, легко выяснить следующим образом. Поскольку температура обеих находящихся в равновесии фаз одинакова, а разность объёмов вблизи критической точки мала, то для теплоты перехода можно написать:

$$q = T(S_2 - S_1) \cong T_{кр} \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t (v_2 - v_1).$$

Так как разность $v_2 - v_1$ пропорциональна $\sqrt{T_{кр} - T}$, то и теплота перехода пропорциональна этому же корню.

Наконец, определим закон, по которому в критической точке обращается в бесконечность теплоёмкость C_p . Подставляя (81,5) в формулу

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_t},$$

найдем, что

$$C_p \propto \frac{1}{At + Bv^2}.$$

Для состояний, лежащих на кривой равновесия, v пропорционально \sqrt{t} , и потому $C_p \propto 1/t$.

§ 82. Закон соответственных состояний

Интерполяционное уравнение состояния ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$$

находится в качественном соответствии с теми свойствами перехода между жидкостью и паром, которые были описаны в предыдущих параграфах. Определяемые этим уравнением изотермы представлены на рис. 18. Они, как легко заметить, аналогичны изображённому на рис. 17. Равновесному переходу жидкости в пар здесь также соответствуют горизонтальные прямые отрезки, положение которых определяется условиями равновесия:

$$\int_1^2 v dP = 0, \quad (82,1)$$

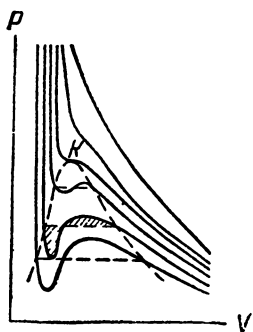


Рис. 18.

где интеграл берётся в данном случае вдоль ван-дер-ваальсовой изотермы между точками начала и конца горизонтального отрезка. Геометрически это условие означает равенство площадей, заштрихованных на рис. 18 для одной из изотерм.

Выразим критические температуру, давление и объём через параметры a и b , входящие в уравнение ван-дер-Ваальса. Для этого пишем его в виде

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

и приравниваем нулю производные

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= -\frac{NkT}{(V-Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{2NkT}{(V-Nb)^3} - \frac{6N^2a}{V^4} = 0. \end{aligned}$$

Из этих трёх уравнений находим:

$$T_{\text{кр}} = \frac{8}{27} \frac{a}{bk}, \quad V_{\text{кр}} = 3Nb, \quad P_{\text{кр}} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (82,2)$$

Введём теперь вместо величин T , P , V величины

$$T' = \frac{T}{T_{\text{кр}}}, \quad P' = \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \quad V' = \frac{V}{V_{\text{кр}}}. \quad (82,3)$$

Они называются приведёнными температурой, давлением и объёмом. В критической точке все три равны единице.

Если подставить в уравнение ван-дер-Ваальса T' , P' , V' вместо T , P , V , то мы получим:

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T'. \quad (82,4)$$

Это — так называемое *приведённое уравнение ван-дер-Ваальса*. В это уравнение входят только V' , P' и T' и не входят никакие величины, характеризующие данное вещество. Поэтому уравнение (82,4) есть уравнение состояния для всех тел, к которым вообще применимо уравнение ван-дер-Ваальса. Состояния двух тел, в которых они имеют одинаковые T' , P' , V' , называются *соответственными состояниями* (критические состояния всех тел, очевидно, являются соответственными). Из (82,4) следует, что если два тела имеют одинаковые две из трёх величин T' , P' , V' , то они имеют одинаковую и третью из этих величин, т. е. находятся в соответственных состояниях (*закон соответственных состояний*).

«Приведённые» изотермы $P' = P'(V')$, определяемые уравнением (82,4), одинаковы для всех веществ. Одинаковы, следовательно, и положения прямых отрезков, определяющих точки перехода жидкости в газ. Поэтому можно заключить, что при одинаковых приведённых температурах все вещества должны обладать одинаковыми: 1) приведённым давлением насыщенного пара, 2) приведённым удельным объёмом насыщенного пара, 3) приведённым удельным объёмом жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром.

Закон соответственных состояний может быть применён и к теплоте перехода из жидкого состояния в газообразное. Роль «приведённой

теплоты испарения» должна при этом играть безразмерная величина, т. е. $q/kT_{\text{кр}}$. Таким образом, можно написать ¹⁾:

$$\frac{q}{kT_{\text{кр}}} = f\left(\frac{T}{T_{\text{кр}}}\right). \quad (82,5)$$

В заключение заметим, что закон соответственных состояний сам по себе несколько более точен, чем уравнение ван-дер-Ваальса, так как он не связан с конкретным видом уравнения состояния. Однако и его применимость, вообще говоря, весьма ограничена.

¹⁾ При температурах заметно меньших критической отношение $q/kT_{\text{кр}}$ равно примерно десяти (q — молекулярная теплота испарения).

ГЛАВА IX РАСТВОРЫ

§ 83. Системы с различными частицами

До сих пор мы ограничивались рассмотрением тел, состоящих из одинаковых частиц. Теперь мы перейдем к исследованию систем, состоящих из различных частиц. Сюда относятся всякого рода смеси нескольких веществ; если одного из веществ в смеси значительно больше, чем других, то такую смесь называют *раствором* остальных веществ в этом преобладающем (растворителе).

Принято называть число *независимых компонент* системы число веществ, количества которых в состоянии полного равновесия могут быть заданы произвольно. Все термодинамические величины системы в полном равновесии вполне определяются, например, значениями температуры, давления и числами частиц независимых компонент. Число независимых компонент может не совпадать с полным числом различных веществ в системе, если между этими веществами может происходить химическая реакция; если такая система находится в неполном равновесии, то для определения её термодинамических величин необходимо, вообще говоря, задание количеств всех входящих в неё веществ.

Легко обобщить результаты § 24 на тела, состоящие из различных веществ. Прежде всего все термодинамические величины должны быть однородными функциями первого порядка по отношению ко всем аддитивным переменным — числам различных частиц и объёму.

Далее, в термодинамических тождествах (24,5), (24,7—9) следует писать теперь вместо члена μdN сумму $\sum_i \mu_i dN_i$, где N_i есть число частиц i -го рода, а величины μ_i носят название химических потенциалов соответствующих веществ. Соответственно этому в формулах (24,6) и (24,10) надо писать индексы i у химического потенциала и числа частиц. Чтобы найти химический потенциал какого-либо из веществ, входящих в состав смеси, надо продифференцировать одну из величин E , F , Φ , \mathcal{W} по соответствующему числу частиц. В частности,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P, T}, \quad (83,1)$$

Химические потенциалы выражены при этом как функции от давления, температуры и *концентраций*, т. е. отношений чисел частиц различных веществ. Последние могут входить в μ_i только в виде отношений, так как, поскольку Φ есть однородная функция первого порядка от N_i , химические потенциалы должны быть однородными функциями нулевого порядка по этим переменным.

Из того факта, что Φ есть однородная функция первого порядка относительно N_i , следует согласно теореме Эйлера

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i, \quad (83,2)$$

что является обобщением формулы $\Phi = N\mu$.

Для потенциала Ω будем иметь теперь

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i$$

и отсюда опять формулу $\Omega = -PV$. Эта последняя теряет свою применимость только для тел, находящихся во внешнем поле, когда давление в разных частях тела различно.

Непосредственно обобщаются также и результаты § 25: условия равновесия системы во внешнем поле требуют постоянства вдоль системы наряду с температурой также и химических потенциалов каждой из компонент:

$$\mu_i = \text{const.} \quad (83,3)$$

Наконец, распределение Гиббса для систем, состоящих из различных частиц, приобретает вид

$$\omega_{nN_1N_2\dots} = \exp \left\{ \frac{\Omega + \sum_i \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\dots}}{kT} \right\}, \quad (83,4)$$

что является естественным обобщением формулы (35,2).

§ 84. Правило фаз

Рассмотрим теперь систему, состоящую из различных веществ и представляющую собой совокупность нескольких (r) соприкасающихся друг с другом фаз (каждая фаза содержит при этом, вообще говоря, все вещества).

Число независимых компонент в системе пусть будет n . Тогда каждая фаза характеризуется давлением, температурой и n химическими потенциалами. Мы уже знаем из § 77, что условием равновесия фаз, состоящих из одинаковых 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 P и T ; для того

§ 85. Слабые растворы

Мы займёмся теперь (§ 85—90) изучением термодинамических свойств слабых растворов, т. е. таких растворов, в которых число молекул растворённых веществ значительно меньше числа молекул растворителя. Рассмотрим сначала случай раствора с одним растворённым веществом; обобщение для раствора нескольких веществ можно будет произвести непосредственно.

Пусть N — число молекул растворителя в растворе, а n — число молекул растворённого вещества. Отношение $n/N = c$ назовём концентрацией раствора; согласно сделанному предположению $c \ll 1$.

Найдём выражение для термодинамического потенциала раствора. Пусть $\Phi_0(T, P, N)$ есть термодинамический потенциал чистого растворителя (в котором ничего не растворено). Согласно формуле $\Phi = N\mu$ (справедливой для чистых веществ) его можно написать в виде $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$, 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, можно считать, что он примет вид $\Phi_0 + \alpha(P, T, N)$, где α — некоторая малая функция. Если ввести в растворитель ещё одну молекулу растворяемого вещества, то, поскольку взаимодействие обеих этих молекул совершенно ничтожно, термодинамический потенциал станет равным $\Phi_0 + 2\alpha$. Продолжая этот процесс дальше, пока не будут растворены все n молекул, мы найдём, что термодинамический потенциал раствора будет $\Phi_0 + n\alpha$. Взаимодействием молекул растворённого вещества друг с другом можно всё время пренебрегать в силу сделанного предположения о слабости раствора.

В полученном таким путём выражении $\Phi_0 + n\alpha$ ещё не учтён, однако, должным образом тот факт, что все n молекул растворённого вещества одинаковы. Другими словами, это есть выражение, которое получилось бы по формуле (31,5), если бы при вычислении статистического интеграла все частицы растворённого вещества считались отличными друг от друга. Как мы знаем (ср. (31,7)), вычисленный таким образом статистический интеграл должен в действительности ещё быть разделён на $n!$ ¹⁾. Это приводит к появлению в свободной энергии, а потому и в потенциале Φ дополнительного члена $kT \ln n!$ Таким образом,

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + kT \ln n!$$

¹⁾ Мы пренебрегаем здесь квантовыми эффектами, что для слабого раствора — как и для достаточно разрежённого газа — всегда законо,

Далее, поскольку n — само по себе очень большое число, хотя и малое по сравнению с N , в последнем члене можно заменить $\ln n! = n \ln \frac{n}{e}$. Тогда

$$\Phi = N\mu_0 + n \left(\alpha + kT \ln \frac{n}{e} \right) = N\mu_0 + nkT \ln \left(\frac{n}{e} e^{\frac{\alpha}{kT}} \right).$$

Примем теперь во внимание то обстоятельство, что Φ должно быть однородной функцией первого порядка по отношению к n и N . Для этого, очевидно, необходимо, чтобы стоящая под логарифмом функция была нулевого порядка относительно n и N , а для этого $e^{\frac{\alpha}{kT}}$ должно быть обратно пропорционально N , т. е. иметь вид $f(P, T)/N$. Таким образом,

$$\Phi = N\mu_0 + nkT \ln \left[\frac{n}{eN} f(P, T) \right].$$

Вводя новую функцию от P и T : $\psi(P, T) = kT \ln f(P, T)$, мы находим окончательно для термодинамического потенциала раствора выражение

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nkT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T). \quad (85,1)$$

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 $n^2 f_1(P, T, N)$, но, поскольку Φ должен быть однородной функцией от N и n , то $f_1(P, T, N)$ должна быть обратно пропорциональна N , т. е. $f_1(P, T, N) = \beta(P, T)/2N$, где β — функция только от P и T . Таким образом, с точностью до членов второго порядка термодинамический потенциал слабого раствора имеет вид

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nkT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T) + \frac{n^2}{2N} \beta(P, T). \quad (85,2)$$

В случае слабого раствора нескольких веществ термодинамический потенциал имеет, очевидно, вместо (85,1) вид

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i kT \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i, \quad (85,3)$$

где n_i — числа молекул различных растворённых веществ, а $\psi_i(P, T)$ — различные функции. Аналогично обобщается и выражение (85,2) в виде

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i kT \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_{i, k} \frac{n_i n_k}{2N^2} \beta_{ik}. \quad (85,4)$$

Из выражения (85,1) легко найти химические потенциалы для растворителя (μ) и растворённого вещества (μ') в растворе: первый из них равен

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - kT \frac{n}{N} = \mu_0 - kTc, \quad (85,5)$$

а второй

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = kT \ln \frac{n}{N} + \psi = kT \ln c + \psi. \quad (85,6)$$

§ 86. Осмотическое давление

В этом и в следующих параграфах мы рассмотрим некоторые свойства растворов, причём 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 растворённого вещества (полупроницаемая перегородка). Давления с обеих сторон перегородки будут при этом различными (рассуждения в § 12 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 растворённого вещества при этом не должны быть одинаковы, так как вследствие полупроницаемости перегородки равновесие имеет место только по отношению к растворителю.

Обозначая давления в обоих растворах буквами P_1 и P_2 и воспользовавшись выражением (85,5), получим условие равновесия в виде

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 kT = \mu_0(P_2, T) - c_2 kT. \quad (86,1)$$

Разность давлений $P_2 - P_1 = \Delta P$ (т. е. осмотическое давление) для слабых растворов относительно мала. Поэтому можно разложить $\mu(P_2, T)$ в ряд по степеням ΔP и оставить только два первых члена:

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Подставляя это в (86,1), находим:

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1) kT.$$

Но $\frac{\partial \mu_0}{\partial P}$ есть не что иное, как молекулярный объём v чистого растворителя. Мы получаем, таким образом,

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{kT}{v}. \quad (86,2)$$

В частности, если с одной стороны перегородки находится чистый растворитель ($c_1 = 0$, $c_2 = c$), то осмотическое давление

$$\Delta P = \frac{ckT}{v} = \frac{nkT}{V}, \quad (86,3)$$

где n есть число молекул растворённого вещества в объёме V растворителя (ввиду слабости раствора V с большой точностью равно полному объёму раствора). Формула (86,3) называется *формулой Вант Гоффа*. Следует обратить внимание на то, что она применима к слабым растворам независимо от конкретного рода веществ (как растворителя, так и растворённого вещества), а также на сходство этой формулы с уравнением Клапейрона. Вместо давления газа здесь стоит осмотическое давление, вместо объёма газа — объём раствора и вместо количества частиц в газе — количество молекул растворённого вещества.

В заключение заметим, что обобщение формул (86,2) и (86,3) на случай растворов нескольких веществ не представляет никакого труда. Очевидно, осмотическое давление в этом случае равно сумме осмотических давлений каждого из растворённых веществ, т. е. давлений, которые имели бы место, если бы было растворено только одно из этих веществ.

§ 87. Соприкосновение фаз растворителя

В этом параграфе мы рассмотрим равновесие двух соприкасающихся фаз растворителя, в каждой из которых растворено некоторое количество одного и того же вещества. Условиями равновесия являются (кроме равенства давлений и температур) равенства химических потенциалов растворителя и растворённого вещества в обеих фазах. Мы воспользуемся здесь первым из них и напомним его в виде

$$\mu_0^I(P, T) - c_I kT = \mu_0^{II}(P, T) - c_{II} kT, \quad (87,1)$$

где c_I и c_{II} — концентрации, а μ_0^I и μ_0^{II} — химические потенциалы обеих фаз чистого растворителя.

Надо заметить, что рассматриваемая нами теперь система, состоящая из двух компонент и имеющая две фазы, обладает двумя термодинамическими степенями свободы. Поэтому из четырёх величин P , T , c_I , c_{II} только две можно выбрать произвольно; если мы выберем, например, P или T и одну из концентраций, то другая концентрация будет при этом определена¹⁾.

1) Соотношение между концентрациями c_I и c_{II} можно было бы принципиально определить с помощью условия равенства химических потенциалов растворённого вещества в обеих фазах — см. § 88.

Если бы обе фазы растворителя не содержали растворённого вещества, то условием их равновесия было бы

$$\mu_0^I(P_0, T_0) = \mu_0^{II}(P_0, T_0) \quad (87,2)$$

(температуру и давление обеих фаз мы при этом обозначили через T_0 и P_0).

Таким образом, в то время как при равновесии фаз чистого растворителя зависимость между давлением и температурой определяется уравнением (87,2), после растворения в этих фазах какого-либо вещества та же зависимость определяется уравнением (87,1). Для слабых растворов обе эти кривые близки друг к другу.

Разложим теперь в равенстве (87,1) $\mu_0^I(P, T)$ и $\mu_0^{II}(P, T)$ 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 (87,2), получим из (87,1):

$$\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^I}{\partial P} \Delta P - c_I k T = \frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial P} \Delta P - c_{II} k T.$$

Но $-\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T}$ и $\frac{\partial \mu_0^I}{\partial P}$ суть не что иное, как энтропия s_I и объём v_I первой фазы чистого растворителя (отнесённые к одной молекуле).

Аналогично $-\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T}$ и $\frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial P}$ дают энтропию s_{II} и объём v_{II} второй фазы чистого растворителя. Подставляя всё это в уравнение, мы находим:

$$-(s_I - s_{II}) \Delta T + (v_I - v_{II}) \Delta P = (c_I - c_{II}) k T. \quad (87,3)$$

Согласно формуле (77,4) имеем: $(s_{II} - s_I) T = q$, где q — теплота перехода растворителя из первой фазы во вторую. Поэтому (87,3) можно переписать также и в виде

$$\frac{q}{T} \Delta T + (v_I - v_{II}) \Delta P = (c_I - c_{II}) k T. \quad (87,4)$$

Разберём два частных случая этой формулы. Выберем сначала точку P_0, T_0 так, чтобы $P_0 = P$. Тогда ΔT будет расстоянием по оси абсцисс между обеими кривыми при одной и той же ординате. Другими словами, ΔT будет представлять собой 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 при этом $\Delta P = 0$, то из (87,4) получим:

$$\Delta T = \frac{kT^2(c_I - c_{II})}{q}. \quad (87,5)$$

В случае, если одна из фаз является чистым растворителем, например $c_{II} = 0$, $c_I = c$, то

$$\Delta T = \frac{kT^2c}{q}. \quad (87,6)$$

Эта формула определяет, в частности, изменение температуры замерзания при растворении, если растворённое вещество нерастворимо в твёрдой фазе; двумя фазами являются при этом жидкий раствор и твёрдый растворитель, а ΔT есть 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. если вымерзает чистый растворитель, то растворение понижает температуру замерзания.

Соотношение (87,6) определяет также изменение температуры кипения при растворении, если растворённое вещество не летуче: 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 (87,6) находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье. Пусть, например, жидкий раствор находится в равновесии с твёрдым растворителем. Если увеличить концентрацию раствора, то согласно принципу Ле-Шателье должна понизиться температура замерзания так, чтобы часть твёрдого растворителя перешла в раствор и концентрация понизилась. Система как бы противодействует выведению её из состояния равновесия. Аналогично, если увеличить концентрацию жидкого раствора, находящегося в равновесии с паром растворителя, то температура кипения должна повыситься так, чтобы часть пара сконденсировалась в раствор и концентрация понизилась.

Рассмотрим теперь другой частный случай формулы (87,4), выбрав 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 (87,4) мы получаем:

$$\Delta P = \frac{kT(c_I - c_{II})}{v_I - v_{II}}. \quad (87,7)$$

Заметим, что отношение

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{q}{T(\sigma_I - \sigma_{II})}$$

находится в согласии с формулой Клапейрона-Клаузиуса (применённой к чистому растворителю), как и должно было быть ввиду относительной малости ΔP и ΔT .

Применим формулу (87,7) к равновесию между жидкой и газообразной фазами. В этом случае объёмом одной фазы (жидкой) можно пренебречь по сравнению с объёмом другой, и (87,7) переходит в

$$\Delta P = \frac{kT(c_I - c_{II})}{v}, \quad (87,8)$$

где v — молекулярный объём газообразной (1-й) фазы. Замечая, что $Pv = kT$, и подставляя с той же точностью $P \approx P_0$ (P_0 есть давление насыщенного пара над чистым растворителем), можно написать эту формулу в виде

$$\Delta P = P_0(c_I - c_{II}). \quad (87,9)$$

Если газообразная фаза представляет собой пар чистого растворителя ($c_I = 0$, $c_{II} = c$), то (87,9) приобретает вид

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -c, \quad (87,10)$$

где c — концентрация раствора. Эта формула определяет разность между давлением насыщенного пара растворителя над раствором (P) и над чистым растворителем (P_0). Относительное понижение давления насыщенного пара при растворении равно концентрации раствора (закон Рауля)¹⁾.

§ 88. Равновесие по отношению к растворённому веществу

Далее, рассмотрим систему, состоящую 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 растворённого вещества в обоих растворах. С помощью (85,6) это условие можно написать в виде

$$kT \ln c_1 + \psi_1(p, T) = kT \ln c_2 + \psi_2(p, T).$$

¹⁾ Напомним, что под c мы понимаем молекулярную концентрацию (отношение чисел молекул n/N).

Функции ψ_1 и ψ_2 для различных растворителей, конечно, различны. Отсюда находим:

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{\psi_2 - \psi_1}{kT}}. \quad (88,1)$$

Правая сторона этого равенства есть функция только от P и T . Таким образом, растворённое вещество распределяется между двумя растворителями так, чтобы отношение концентраций было (при заданных давлении и температуре) всегда одинаково, независимо от полного количества растворённого вещества и растворителей (*закон распределения*). Этот же закон 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 растворённого, напишется (с помощью (42,6) и (85,6)) в виде

$$kT \ln c + \psi(P, T) = kT \ln P + \chi(T).$$

Отсюда находим:

$$c = Pe^{\frac{\chi - \psi}{kT}}. \quad (88,2)$$

Функция $\psi(P, T)$ характеризует свойства жидкого (или твёрдого) 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 (88,2) есть постоянная, не зависящая от давления

$$c = P \cdot \text{const}. \quad (88,3)$$

Таким образом, при растворении газа концентрация раствора (слабого) пропорциональна давлению газа (*закон Генри*)¹⁾.

ЗАДАЧА

Найти изменение концентрации с высотой для раствора, находящегося в поле тяжести.

Решение. Применим условие равновесия (83,3) во внешнем поле, причём напишем его для растворённого вещества: $kT \ln c + \psi(P, T) + mgz = \text{const}$, так как потенциальная энергия молекулы растворённого вещества в поле тяжести есть mgz (z — высота, m — масса молекулы). Продифферен-

¹⁾ Мы подразумеваем, что молекулы газа переходят в раствор в неизменённом виде. Если при растворении молекулы распадаются (например, при растворении водорода H_2 в некоторых металлах), то зависимость концентрации от давления получается иной (см. задачу 2 к § 100).

цируем это равенство по высоте, причём следует помнить, что температура постоянна (это — одно из условий равновесия):

$$\frac{kT}{c} \frac{dc}{dz} + mg + \frac{\partial \psi}{\partial P} \frac{dP}{dz} = 0.$$

Поскольку объём раствора равен $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = N \frac{\partial \mu_0}{\partial P} + n \frac{\partial \psi}{\partial P}$ (подставляя для Φ выражение (85,1), величину $\frac{\partial \psi}{\partial P}$ можно назвать объёмом v' , «приходящимся» на одну молекулу растворённого вещества. Поэтому

$$\frac{kT}{c} \frac{dc}{dz} + mg + v' \frac{dP}{dz} = 0.$$

Чтобы найти зависимость P от z , воспользуемся условием равновесия для растворителя¹⁾:

$$v \frac{dP}{dz} + Mg = 0,$$

где $v = \frac{\partial \mu_0}{\partial P}$ есть молекулярный объём, а M — масса молекулы растворителя.

Подставляя $\frac{dP}{dz}$ в предыдущее условие, находим:

$$\frac{kT}{c} \frac{dc}{dz} + mg - Mg \frac{v'}{v} = 0.$$

Если раствор можно считать несжимаемым, т. е. v и v' постоянными, то отсюда находим формулу

$$c = c_0 e^{-\frac{gz}{kT} \left(m - \frac{v'}{v} M \right)}$$

(c_0 — концентрация раствора при $z = 0$), т. е. обычную барометрическую формулу, исправленную в соответствии с законом Архимеда.

§ 89. Выделение тепла и изменение объёма при растворении

Процесс растворения сопровождается выделением или поглощением тепла; мы займёмся теперь вычислением этого теплового эффекта. Предварительно определим максимальную работу, которая может быть совершена за счёт процесса растворения.

Предположим, что процесс растворения производится при постоянных давлении и температуре. В таком случае максимальная работа определяется изменением термодинамического потенциала. Вычислим её для процесса, при котором в растворе концентрации c растворяется ещё некоторое небольшое число δn молекул растворяемого

¹⁾ Член с концентрацией $\left(-kT \frac{dc}{dz} \right)$ в этом условии мал и может быть опущен (в условии для растворённого вещества он содержал c в знаменателе и потому не был мал).

вещества. Изменение полного термодинамического потенциала всей системы $\delta\Phi$ равно сумме изменений потенциала раствора и чистого растворяемого вещества. Поскольку к раствору добавляется δn молекул растворённого вещества, то изменение его термодинамического потенциала есть

$$\delta\Phi_{\text{раств}} = \frac{\partial\Phi_{\text{раств}}}{\partial n} \delta n = \mu' \delta n,$$

где μ' есть химический потенциал растворённого вещества в растворе. Изменение потенциала Φ'_0 чистого растворяемого вещества равно

$$\delta\Phi'_0 = - \frac{\partial\Phi'_0}{\partial n} \delta n = - \mu'_0 \delta n,$$

так как число его молекул уменьшается на δn (μ'_0 — химический потенциал чистого растворяемого вещества). Следовательно, полное изменение термодинамического потенциала при рассматриваемом процессе равно

$$\delta\Phi = \delta n (\mu' - \mu'_0). \quad (89,1)$$

Теперь остаётся подставить сюда μ' из (85,6):

$$\delta\Phi = - \delta n (\mu'_0 - \psi - kT \ln c)$$

или

$$\delta\Phi = - kT \delta n \ln \frac{c_0(P, T)}{c}, \quad (89,2)$$

где величина

$$c_0(P, T) = e^{\frac{\mu'_0 - \psi}{kT}} \quad (89,3)$$

есть растворимость, т. е. концентрация насыщенного раствора (раствора, находящегося в равновесии с чистым растворяемым веществом). Это следует непосредственно из того, что в равновесии Φ должно иметь минимум, т. е. должно быть $\delta\Phi = 0$. Формулу (89,3) можно получить и непосредственно из условия равновесия раствора с чистым растворяемым веществом, т. е. из 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.

Полученное выражение определяет искомую работу: величина $|\delta\Phi|$ есть максимальная работа, которая может быть совершена за счёт растворения δn молекул; эта же величина есть минимальная работа, которую необходимо затратить для того, чтобы из раствора концентрации c выделить δn молекул растворённого вещества.

Теперь уже не представляет труда вычислить поглощение тепла δQ_P при растворении при постоянном давлении (если $\delta Q_P < 0$, то это значит, что тепло выделяется). Количество тепла, поглощающееся при процессе, происходящем при постоянном давлении, равно изменению тепловой функции (§ 14). Поскольку, с другой стороны,

$$W = -T^2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P,$$

то имеем ¹⁾:

$$\delta Q_P = -T^2 \left(\frac{\partial \delta \Phi}{\partial T} \right)_P. \quad (89,4)$$

Подставляя в эту формулу выражение (89,2), найдём искомое количество тепла:

$$\delta Q_P = kT^2 \delta n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (89,5)$$

Таким образом, тепловой эффект растворения связан с зависимостью растворимости от температуры. Мы видим, что δQ_P просто пропорционально δn ; поэтому эта формула применима и к растворению любого конечного количества вещества (до тех пор, разумеется, пока раствор слабый). Количество тепла, поглощающееся при растворении n молекул, равно

$$Q_P = kT^2 n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (89,6)$$

Определим ещё изменение объёма при растворении, т. е. разность между объёмом раствора и суммой объёмов чистого растворяемого вещества и растворителя, в котором оно растворяется. Вычислим это изменение δV для растворения δn молекул. Объём есть производная от термодинамического потенциала по давлению. Поэтому изменение объёма равно производной по давлению от изменения термодинамического потенциала при данном процессе, т. е.

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi. \quad (89,7)$$

Подставляя $\delta \Phi$ из (89,2), находим:

$$\delta V = -kT \delta n \frac{\partial}{\partial P} \ln c_0. \quad (89,8)$$

В заключение этого параграфа заметим, что формула (89,6) находится в соответствии с принципом Ле-Шателье. Предположим,

¹⁾ Аналогичная формула для количества тепла при процессе, происходящем при постоянном объёме, гласит:

$$\delta Q_V = -T^2 \left(\frac{\partial \delta F}{\partial T} \right)_V \quad (89,4a)$$

[так как в этом случае $\delta Q_V = \delta E$ и $E = -T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$].

например, что δQ_P отрицательно, т. е. при растворении тепло выделяется. Рассмотрим насыщенный раствор; если его охладить, то согласно принципу Ле-Шателье растворимость должна повыситься так, чтобы произошло дальнейшее растворение. При этом выделится тепло, т. е. система как бы противодействует выводящему её из равновесия охлаждению. То же самое следует и из (89,6), так как в данном случае $\frac{\partial c_0}{\partial T}$ отрицательно. Аналогичные рассуждения доказывают согласие с принципом Ле-Шателье и формулы (89,8).

З а д а ч и

1. Найти максимальную работу, которая может быть произведена при образовании насыщенного раствора.

Р е ш е н и е. 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

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nkT \ln \frac{n}{eN} + n(\mu'_0 - \psi) = nkT \ln \frac{ec_0}{c}.$$

(эту величину можно получить и интегрированием выражения (89,2)). Если образуется насыщенный раствор, т. е. $c = c_0$ и $n = Nc = Nc_0$, то

$$R_{\max} = nkT = Nc_0 kT.$$

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 .

Р е ш е н и е. До выделения термодинамический потенциал раствора был $\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1 kT \ln \frac{c_1}{e} + Nc_1 \psi$ (число молекул растворённого 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. Сумма термодинамических потенциалов оставшегося раствора и выделенного растворителя даёт $\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1 kT \ln \frac{c_2}{e} + Nc_1 \psi$. Минимальная работа

$$R_{\min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1 kT \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

§ 90. Взаимное влияние растворённых веществ

Рассмотрим слабый раствор двух различных веществ в одном и том же растворителе. Если бы каждое из этих веществ было растворено в отдельности, то их растворимости (концентрации их насыщенных растворов) были бы c_{01} и c_{02} ¹⁾; растворимости же этих

¹⁾ Предполагается, конечно, что насыщенный раствор всё же настолько слаб, что все наши формулы применимы.

веществ в присутствии друг друга пусть будут: $c'_{01} = c_{01} + \delta c_{01}$ и $c'_{02} = c_{02} + \delta c_{02}$. Определим связь между δc_{01} и δc_{02} .

Для решения этого вопроса надо, очевидно, учесть такие члены в термодинамическом потенциале, которые содержат одновременно концентрации обоих растворённых веществ. Такой член есть среди членов второго порядка. С точностью до членов второго порядка термодинамический потенциал раствора двух веществ равен согласно (85,4)

$$\Phi = N\mu_0 + n_1 kT \ln \frac{n_1}{eN} + n_2 kT \ln \frac{n_2}{eN} + n_1 \psi_1 + n_2 \psi_2 + \\ + \frac{n_1^2}{N} \frac{\beta_{11}}{2} + \frac{n_2^2}{N} \frac{\beta_{22}}{2} + \frac{n_1 n_2}{N} \beta_{12}.$$

Химические потенциалы обоих растворённых веществ:

$$\left. \begin{aligned} \mu'_1 &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = kT \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}, \\ \mu'_2 &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = kT \ln c_2 + \psi_2 + c_1 \beta_{12} + c_2 \beta_{22} \end{aligned} \right\} \quad (90,1)$$

($c_1 = n_1/N$, $c_2 = n_2/N$). Пусть μ_{01} и μ'_{02} — химические потенциалы чистых растворяемых веществ. Растворимости c_{01} и c_{02} определяются из условия равновесия каждого из чистых растворяемых веществ с этим же веществом в его растворе, т. е.

$$\left. \begin{aligned} \mu'_{01} &= kT \ln c_{01} + \psi_1 + c_1 \beta_{11}, \\ \mu'_{02} &= kT \ln c_{02} + \psi_2 + c_2 \beta_{22}. \end{aligned} \right\} \quad (90,2)$$

Растворимости же c'_{01} и c'_{02} определяются из условий равновесия:

$$\left. \begin{aligned} \mu'_{01} &= kT \ln c'_{01} + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}, \\ \mu'_{02} &= kT \ln c'_{02} + \psi_2 + c_2 \beta_{22} + c_1 \beta_{12}. \end{aligned} \right\} \quad (90,3)$$

Вычитая (90,2) почленно из (90,3) и считая, что изменения растворимости малы ($\delta c_{01} \ll c_{01}$, $\delta c_{02} \ll c_{02}$), находим приближённо:

$$kT \frac{\delta c_{01}}{c_{01}} = -c_{02} \beta_{12}, \quad kT \frac{\delta c_{02}}{c_{02}} = -c_{01} \beta_{12},$$

так как $\ln c'_{01} - \ln c_{01} \approx \frac{\delta c_{01}}{c_{01}}$ и аналогично для δc_{02} . Отсюда находим:

$$\delta c_{01} = \delta c_{02}, \quad (90,4)$$

т. е. изменения растворимостей обоих веществ равны друг другу.

Аналогично можно определить изменение давления насыщенных паров двух растворённых веществ в присутствии друг друга. Пусть P_1 и P_2 — давления насыщенных паров двух веществ над их растворами с концентрациями c_1 и c_2 ; пусть $P'_1 = P_1 + \delta P_1$, $P'_2 = P_2 + \delta P_2$ — давления паров тех же двух веществ над раствором обоих веществ вместе (с теми же концентрациями). Химические потенциалы обоих веществ в паре равны $kT \ln P_1 + \chi_1(T)$ и $kT \ln P_2 + \chi_2(T)$. Поэтому давления P_1 и P_2 определяются из соотношений

$$\left. \begin{aligned} kT \ln P_1 + \chi_1(T) &= kT \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11}, \\ kT \ln P_2 + \chi_2(T) &= kT \ln c_2 + \psi_2 + c_2 \beta_{22}, \end{aligned} \right\} \quad (90,5)$$

а P'_1 и P'_2 — из соотношений

$$\left. \begin{aligned} kT \ln P'_1 + \chi_1 &= kT \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}, \\ kT \ln P'_2 + \chi_2 &= kT \ln c_2 + \psi_2 + c_2 \beta_{22} + c_1 \beta_{12}. \end{aligned} \right\} \quad (90,6)$$

Вычитая (90,5) из (90,6) и считая изменения δP_1 и δP_2 малыми, находим:

$$kT \frac{\delta P_1}{P_1} = c_2 \beta_{12}, \quad kT \frac{\delta P_2}{P_2} = c_1 \beta_{12},$$

откуда

$$\frac{\delta P_1}{\delta P_2} = \frac{P_1 c_2}{P_2 c_1}. \quad (90,7)$$

Таким образом, относительные изменения давлений насыщенных паров $\frac{\delta P_1}{P_1}$ и $\frac{\delta P_2}{P_2}$ обратно пропорциональны соответствующим концентрациям c_1 и c_2 .

§ 91. Смесь идеальных газов

Аддитивность термодинамических величин (таких, как энергия, энтропия и т. п.) имеет место лишь постольку, поскольку можно пренебречь взаимодействием отдельных частей тела. Поэтому для смеси нескольких веществ — например смеси нескольких жидкостей — термодинамические величины не будут равны суммам термодинамических величин отдельных компонент смеси.

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 объём, равный объёму всей смеси, и, следовательно, давление, равное парциальному давлению данного газа в смеси. Пар-

циальное давление i -го газа P_i выражается через давление P всей смеси следующим образом:

$$P_i = \frac{N_i k T}{V} = \frac{N_i}{N} P, \quad (91,1)$$

где N — полное число молекул в смеси, а N_i — число молекул i -го газа. Поэтому согласно (42,7) энтропия смеси двух газов равна

$$S = N_1 k \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 k \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f'_1(T) - N_2 f'_2(T), \quad (91,2)$$

или согласно (42,8):

$$\begin{aligned} S &= -N_1 k \ln P_1 - N_2 k \ln P_2 - N_1 \chi'_1(T) - N_2 \chi'_2(T) = \\ &= -(N_1 + N_2) k \ln P - N_1 k \ln \frac{N_1}{N} - N_2 k \ln \frac{N_2}{N} - \\ &\quad - N_1 \chi'_1(T) - N_2 \chi'_2(T). \end{aligned} \quad (91,3)$$

Свободная энергия смеси равна согласно (42,4)

$$F = -N_1 k T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 k T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \quad (91,4)$$

Аналогично для потенциала Φ находим с помощью (42,6):

$$\begin{aligned} \Phi &= N_1 k T \ln P_1 + N_2 k T \ln P_2 + N_1 \chi_1(T) + N_2 \chi_2(T) = \\ &= N_1 (k T \ln P + \chi_1) + N_2 (k T \ln P + \chi_2) + \\ &\quad + N_1 k T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 k T \ln \frac{N_2}{N}. \end{aligned} \quad (91,5)$$

Из этого выражения видно, что химические потенциалы обоих газов в смеси равны

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= k T \ln P_1 + \chi_1 = k T \ln P + \chi_1 + k T \ln \frac{N_1}{N}, \\ \mu_2 &= k T \ln P_2 + \chi_2 = k T \ln P + \chi_2 + k T \ln \frac{N_2}{N}, \end{aligned} \right\} \quad (91,6)$$

т. е. каждый из них имеет такой же вид, какой имел бы химический потенциал чистого газа с давлением P_1 или P_2 .

Отметим, что свободная энергия смеси газов (91,4) имеет вид

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T),$$

где F_1, F_2 — свободные энергии первого и второго газов как функции числа частиц, объема и температуры; для термодинамического

же потенциала аналогичное равенство не справедливо — потенциал Φ смеси имеет вид

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1 k T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 k T \ln \frac{N_2}{N}.$$

Предположим, что мы имеем два различных газа с числами частиц 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, причём объём смеси делается равным $V_1 + V_2$, а давление и температура остаются, очевидно, прежними. Энтропия, однако, при этом меняется; действительно, до смешения энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, была:

$$S_0 = N_1 k \ln \frac{eV_1}{N_1} + N_2 k \ln \frac{eV_2}{N_2} - N_1 f'_1(T) - N_2 f'_2(T).$$

После смешения энтропия согласно (91,2) есть

$$S = N_1 k \ln \frac{e}{N_1} (V_1 + V_2) + N_2 k \ln \frac{e}{N_2} (V_1 + V_2) - N_1 f'_1 - N_2 f'_2.$$

Изменение энтропии есть

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

или, поскольку при одинаковых давлениях и температурах объёмы пропорциональны числу частиц:

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{N}{N_1} + N_2 k \ln \frac{N}{N_2}. \quad (91,7)$$

Эта величина положительна, т. е. энтропия при смешении увеличивается, как и должно было быть ввиду очевидной необратимости процесса. Величину ΔS называют *энтропией смешения*.

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

$$S = (N_1 + N_2) k \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f',$$

и 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 обратно молекулы одного газа от молекул другого.

§ 92. Смесь изотопов

Своеобразными «растворами» являются смеси различных изотопов (в любом агрегатном состоянии). Мы будем ниже говорить для простоты и определённости о смеси двух изотопов какого-либо элемента, хотя те же результаты относятся и к смеси любого числа изотопов, а также к сложным веществам (химическим соединениям), различные молекулы которых содержат различные изотопы.

В классической механике различие между частицами изотопов сводится к различию в их массах; законы же взаимодействия атомов изотопов совершенно одинаковы. Это обстоятельство позволяет весьма просто выразить термодинамические величины смеси через термодинамические величины чистых изотопов. При вычислении статистического интеграла смеси отличие сводится в основном к тому, что приходится делить элемент фазового объёма не на $N!$, как у чистого вещества, а на произведение $N_1! N_2!$ факториалов чисел частиц обеих компонент смеси. Это приводит к появлению в свободной энергии лишних членов

$$N_1 kT \ln \frac{N_1}{N} + N_2 kT \ln \frac{N_2}{N}$$

(где $N = N_1 + N_2$), соответствующих «энтропии смешения», о которой в случае смеси газов шла речь в § 91.

Такие же члены появятся и в термодинамическом потенциале смеси, который может быть написан в виде

$$\Phi = N_1 kT \ln \frac{N_1}{N} + N_2 kT \ln \frac{N_2}{N} + N_1 \mu_{01} + N_2 \mu_{02}. \quad (92,1)$$

Здесь μ_{01} , μ_{02} — химические потенциалы каждого из чистых изотопов; они отличаются друг от друга только умноженной на температуру постоянной:

$$\mu_{01} - \mu_{02} = -\frac{3}{2} kT \ln \frac{m_1}{m_2}, \quad (92,2)$$

где m_1 , m_2 — массы атомов обоих изотопов (эта разница возникает при интегрировании в статистическом интеграле по импульсам атомов; в случае газов (92,2) есть просто умноженная на kT разность химических постоянных).

Разность (92,2) одинакова для всех фаз данного вещества. Поэтому уравнение фазового равновесия (условие равенства химических потенциалов фаз) для различных изотопов оказывается одинаковым. В частности, можно утверждать, что в классическом приближении упругости насыщенных пар в различных чистых изотопов одинаковы.

Так просто обстоит дело лишь постольку, поскольку вещество может быть описано с помощью классической статистики. В квантовой же теории различие между изотопами становится значительно более глубоким в связи с различием колебательных и вращательных уровней молекул, различием ядерных спинов и т. п.

Существенно, однако, что и при учёте первых поправочных членов в термодинамических величинах (члены порядка h^2 ; см. § 33) термодинамический потенциал смеси может быть написан в виде (92,1). Действительно, эти члены имеют вид суммы, причём каждое из слагаемых содержит массу лишь одного из атомов (см. формулу (33,15) для свободной энергии). Поэтому эти слагаемые можно сгруппировать так, чтобы включить в химические потенциалы μ_{01} и μ_{02} ; в результате формула (92,1) (но, разумеется, не (92,2)) останется в силе.

Обратим внимание на то, что термодинамический потенциал (92,1) имеет формально такой же вид, как для смеси двух произвольных газов (§ 91). Смеси, обладающие этим свойством, называют идеальными. Таким образом, смеси изотопов являются идеальными с точностью до членов порядка h^2 включительно. В этом смысле смеси изотопов представляют собой исключительный случай, так как конденсированные смеси различных веществ (не изотопов) могут быть идеальными лишь в весьма грубом приближении.

В пределах применимости формулы (92,1) можно сделать определённые заключения об упругости паров изотопов над их конденсированной смесью. Химические потенциалы обеих компонент этой смеси равны

$$\mu_1 = kT \ln c_1 + \mu_{01},$$

$$\mu_2 = kT \ln c_2 + \mu_{02},$$

(где $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N$ — концентрации изотопов). Приравнявая их химическим потенциалам в газообразной фазе (имеющим вид $kT \ln P_1 + \chi_1(T)$ и $kT \ln P_2 + \chi_2(T)$), найдём для парциальных упругостей пара:

$$P_1 = P_{01}c_1, \quad P_2 = P_{02}c_2, \quad (92,3)$$

где P_{01} и P_{02} обозначают упругости пара каждого из чистых изотопов (при данной температуре). Таким образом, парциальные упругости пара обоих изотопов пропорциональны их концентрациям в конденсированной смеси.

Что касается упругостей насыщенного пара чистых изотопов, то, как уже было указано, в классическом приближении $P_{01} = P_{02}$. При учёте же квантовых эффектов появляется различие между ними. Оно не может быть вычислено в общем виде для любых веществ. Такое вычисление может быть сделано лишь для одноатомных элементов (благородные газы) с точностью до членов порядка h^2 . Поправка к термодинамическому потенциалу жидкой фазы определяется формулой (33,15)¹⁾; относя его к одному атому, найдём

¹⁾ Снова пользуемся тем, что малые добавки к различным термодинамическим потенциалам, будучи выражены через соответствующие переменные, равны друг другу (§ 15).

химический потенциал

$$\mu = \mu_{\text{кл}} + \frac{h^2}{24mkT} \overline{F^2},$$

где

$$\overline{F^2} = \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)^2}$$

— средний квадрат силы, действующей в жидкости на один атом со стороны остальных атомов. Химический же потенциал газа остаётся равным своему классическому выражению, так как взаимодействием частиц (атомов) газа можно пренебречь. Приравнивая химические потенциалы жидкости и газа, найдём поправку к классическому значению упругости пара, а интересующая нас разность упругостей пара двух изотопов окажется равной

$$P_{01} - P_{02} = P_0 \frac{h^2 \overline{F^2}}{24(kT)^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right), \quad (92,4)$$

где P_0 — общее классическое значение P_{01} и P_{02} . Мы видим, что эта разность определяется разностью обратных значений масс атомов изотопов, причём упругость паров лёгкого изотопа больше, чем у тяжёлого.

§ 93. Давление пара над концентрированным 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 обоих веществ в нём могут быть произвольными. Напомним, что результаты, полученные в § 87, 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 количества частиц обоих веществ в растворе через N_1^p и N_2^p , то мы можем написать для раствора тождество (24,14) в виде

$$d\Omega = -N_1^p d\mu_1 - N_2^p d\mu_2 - S^p dT - P dV^p. \quad (93,1)$$

Здесь S^p и V^p — энтропия и объём раствора; температура T и давление P одинаковы для раствора и для пара.

Мы предположим, что пар над раствором настолько разрежён, что может рассматриваться как идеальный газ; давление его мало. На этом основании мы пренебрегаем в (93,1) членами, пропорциональными P , т. е. $P dV$ и $d\Omega$. Будем сначала рассматривать все производные при постоянной температуре. Тогда мы получаем из (93,1):

$$N_1^p d\mu_1 + N_2^p d\mu_2 = 0. \quad (93,2)$$

С другой стороны, для газообразной фазы

$$\mu_1^r = kT \ln P_1 + \chi_1(T),$$

$$\mu_2^r = kT \ln P_2 + \chi_2(T).$$

Здесь P_1 и P_2 — парциальные давления обеих компонент пара. Дифференцируя эти выражения (при $T = \text{const}$), находим:

$$d\mu_1^r = kT d \ln P_1, \quad d\mu_2^r = kT d \ln P_2.$$

Подставляя это в (93,2), получаем:

$$N_1^p d \ln P_1 + N_2^p d \ln P_2 = 0. \quad (93.3)$$

Введём концентрацию ξ раствора как отношение числа частиц первой компоненты к полному числу частиц

$$\xi = \frac{N_1^p}{N_1^p + N_2^p},$$

и аналогично — концентрацию x пара. Парциальные давления P_1 и P_2 равны произведениям полного давления P пара на концентрации соответствующих компонент, т. е. $P_1 = xP$, $P_2 = (1-x)P$. Подставляя всё это в (93,3) и деля это уравнение на полное число $N = N_1^p + N_2^p$ частиц в растворе, находим:

$$\xi d \ln Px + (1-\xi) d \ln P(1-x) = 0,$$

откуда

$$d \ln P = \frac{x-\xi}{x(1-x)} dx$$

или

$$\xi = x - x(1-x) \frac{\partial \ln P}{\partial x}. \quad (93,4)$$

Это уравнение связывает концентрации раствора и пара с зависимостью упругости пара от его концентрации.

Ещё одно общее соотношение можно получить, рассматривая температурную зависимость величин. Напишем условие равенства химических потенциалов в паре и растворе для одной из компонент, скажем первой:

$$\mu_1^r = \frac{\partial \Phi^p}{\partial N_1^p}.$$

Разделив обе стороны равенства на T и помня, что производная по числу частиц берётся при постоянной температуре, пишем:

$$\frac{\mu_1^r}{T} = \frac{\partial}{\partial N_1^p} \frac{\Phi^p}{T}.$$

Возьмём теперь от обеих сторон равенства полную производную по температуре. При этом можно с достаточной точностью считать, что термодинамический потенциал конденсированной фазы (раствора) не зависит от давления. Замечая также, что частная производная по температуре

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} = -\frac{1}{T^2} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) = -\frac{W}{T^2},$$

получим следующее соотношение:

$$kT^2 \frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = \omega_1^r - \frac{\partial W^p}{\partial N_1^p}. \quad (93,5)$$

Здесь ω_1^r — молекулярная тепловая функция газа первого вещества; производная же $\frac{\partial W^p}{\partial N_1^p}$ определяет изменение тепловой функции раствора при добавлении к нему одной молекулы этого вещества. Величина, стоящая в правой стороне равенства (93,5), представляет собой, следовательно, тепло, поглощаемое при переходе из раствора в пар одной частицы первого вещества.

Для чистого первого вещества соотношение (93,5) превращается в обычное уравнение Клапейрона — Клаузиуса,

$$kT^2 \frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = \omega_1^r - \omega_1^{\text{ж}},$$

где P_{10} — упругость пара первого чистого вещества, $\omega_1^{\text{ж}}$ — его молекулярная тепловая функция в жидком состоянии. Вычитая это равенство почленно из уравнения (93,5), получим окончательно следующее соотношение:

$$kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{P_{10}} = -q_1, \quad (93,6)$$

где посредством $q_1 = \frac{\partial W^p}{\partial N_1^p} - \omega_1^{\text{ж}}$ обозначена молекулярная «теплота разбавления» — количество тепла, поглощаемое при переходе в раствор одной частицы из жидкого первого вещества. Такое же соотношение можно, разумеется, написать и для второго вещества.

§ 94. Термодинамические неравенства в растворах

В § 21 было показано, что тело может существовать лишь в таких состояниях, в которых выполняются определённые условия — как называемые термодинамические неравенства. Эти условия были, однако, выведены нами для тел, состоящих из одинаковых частиц. Произведём теперь аналогичное исследование для растворов, причём мы ограничимся случаем смеси всего двух веществ.

В § 21 мы пользовались в качестве условия равновесия не максимальной энтропией замкнутого тела в целом, а эквивалентным ему условием, требующим положительности минимальной работы, необходимой для того, чтобы вывести какую-либо малую часть тела из состояния равновесия в любое другое близкое состояние.

Аналогично мы поступим и теперь. Выделим из раствора некоторую малую часть; числа частиц растворителя и растворённого вещества в ней пусть будут N и n . В состоянии равновесия температура, давление и концентрация в этой части равны значениям тех же величин для остального раствора (играющего роль «внешней среды»). Определим минимальную работу, которую необходимо произвести для того, чтобы выделенная нами часть, содержащая определённое число N частиц растворителя, приобрела температуру, давление и число частиц растворённого вещества, отличающиеся на малые (но конечные) величины δT , δP и δn от их равновесных значений.

Минимальная работа будет затрачена, если процесс происходит обратимо. Произведённая внешним источником работа равна при этом изменению энергии системы, т. е.

$$\delta R_{\min} = \delta E + \delta E_0$$

(величины без индекса относятся к данной малой части, а с индексом ноль — к остальной системе). Заменим δE_0 его выражением из термодинамического тождества:

$$\delta R_{\min} = \delta E + T_0 \delta S_0 - P_0 \delta V_0 + \mu'_0 \delta n_0,$$

где μ'_0 — химический потенциал растворённого вещества в среде; число частиц растворителя при рассматриваемом процессе не изменяется, и поэтому аналогичного члена для растворителя писать не нужно¹⁾. Из обратимости процесса следует, что $\delta S_0 = -\delta S$, а из сохранения полного объёма и количества растворённого вещества для всего раствора имеем: $\delta V = -\delta V_0$, $\delta n = -\delta n_0$. Подставляя это, находим окончательное выражение для искомой работы:

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu'_0 \delta n. \quad (94,1)$$

1) Термодинамическое тождество для среды (при постоянном N) есть

$$dE_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0 + \mu'_0 dn_0.$$

Поскольку величины T_0 , P_0 , μ'_0 для среды можно считать постоянными, то интегрирование этого тождества даст такое же соотношение между конечными изменениями величин E_0 , S_0 , V_0 , n_0 .

Не смешивать μ'_0 с химическим потенциалом чистого растворимого вещества!

Таким образом, в качестве условия равновесия мы можем потребовать для любой малой части раствора выполнения неравенства

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu'_0 \delta n > 0. \quad (94,2)$$

Ниже мы будем, как и в § 21, опускать индекс нуль у выражений, стоящих в качестве коэффициентов при отклонениях величин от их равновесных значений; всегда будут подразумеваться значения этих выражений в состоянии равновесия.

Разложим δE в ряд по степеням δV , δS и δn (рассматривая E как функцию от V , S и n). С точностью до членов второго порядка

$$\begin{aligned} \delta E = & \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{\partial E}{\partial n} \delta n + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \delta n^2 + \right. \\ & \left. + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n \right]. \end{aligned}$$

Но

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial n} = \mu'.$$

Поэтому при подстановке в (94,2) члены первого порядка сократятся, и мы получим:

$$\begin{aligned} 2\delta R_{\min} = & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \delta n^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \\ & + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n > 0. \quad (94,3) \end{aligned}$$

Из теории квадратичных форм известно, что для того, чтобы форма с тремя переменными (в данном случае — δS , δV , δn) была всегда положительна, её коэффициенты должны удовлетворять трём условиям, которые для формы (94,3) имеют вид

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0, \quad (94,4)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0.$$

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 берётся при постоянных двух других из переменных V, S, n . Эти определители представляют собой якобианы

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} < 0, \quad \left(\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)}\right)_n < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V, n} > 0. \quad (94,5)$$

Второе и третье из этих условий дают уже известные нам неравенства $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, n} < 0$ и $C_v > 0$. Что касается первого, то его можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} = \frac{\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(P, T, n)}}{\frac{\partial(V, S, n)}{\partial(P, T, n)}} = \frac{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{P, T}}{\left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)}\right)_n} < 0.$$

Поскольку согласно второму из условий (94,5) знаменатель здесь отрицателен, должно быть:

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{P, T} > 0. \quad (94,6)$$

Вводя вместо n концентрацию $c = n/N$, находим (поскольку N постоянно)

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P, T} > 0. \quad (94,7)$$

Таким образом, кроме неравенств $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, c} < 0$, $C_v > 0$, в растворах должно выполняться также и неравенство (94,7).

Заметим, что для слабых растворов $\frac{\partial \mu'}{\partial c} = \frac{kT}{c}$, так что неравенство (94,7) всегда удовлетворяется.

Особого рассмотрения требует случай, когда

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P, T} = 0. \quad (94,8)$$

Такое состояние называется критической точкой раствора; о других аспектах этого понятия см. следующий параграф.

Равенство (94,8) соответствует обращению в нуль первого из определителей (94,4) (опредетителя третьего ранга). В этом случае квадратичная форма (94,3) может (в зависимости от значений δS , δV , δn) обратиться в нуль, и для выяснения условий соблюдения неравенства (94,2) необходимо исследовать члены более высокого порядка в его разложении (ср. § 80).

Квадратичную форму (94,3) можно тождественно переписать в виде

$$\begin{aligned} 2\delta R_{\min} &= \delta S \delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, n} + \delta V \delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, n} + \delta n \delta \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{S, V} = \\ &= \delta S \delta T - \delta V \delta P + \delta n \delta \mu'. \end{aligned} \quad (94,9)$$

При $\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T} = 0$ имеем:

$$\delta \mu' = \frac{\partial \mu'}{\partial T} \delta T + \frac{\partial \mu'}{\partial P} \delta P;$$

поэтому если δT и δP равны нулю, то обращается в нуль и $\delta \mu'$, а вместе с этим и всё выражение (94,9)¹⁾. Таким образом, интересуясь случаем обращения квадратичной формы в нуль, достаточно рассматривать отклонения от равновесия, происходящие при неизменных T и P .

Но для таких отклонений неравенство (94,2) можно написать в виде

$$\delta \Phi - \mu' \delta n > 0.$$

Разлагая $\delta \Phi$ в ряд по степеням δn при постоянных P и T 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 $\frac{\partial \mu'}{\partial n} = 0$, то это неравенство может выполняться при всех δn , лишь если одновременно обращается в нуль коэффициент при δn^3 , а коэффициент при δn^4 положителен.

Таким образом, в критической точке одновременно с равенством (94,8) должно быть:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu'}{\partial c^2} \right)_{P, T} = 0, \quad (94,10)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu'}{\partial c^3} \right)_{P, T} > 0. \quad (94,11)$$

¹⁾ Случаи же обращения в нуль второго или третьего из выражений (94,4) вообще невозможны, так как при этом заведомо нарушатся и другие условия (ср. конец § 80).

Два равенства (94,8) и (94,10) определяют в координатах P , T , c некоторую линию (*критическая линия*).

Подчеркнём, однако, что изложенные соображения о критической точке в растворах нуждаются в той же оговорке, которая была уже сделана в § 79 по поводу теории критической точки чистого вещества: они основаны на предположении об отсутствии особенности у термодинамических величин (как функций переменных c , V , T); ввиду необоснованности этого предположения не может быть уверенности в правильности получающихся результатов.

§ 95. Кривые равновесия

Состояние тела, состоящего из одинаковых частиц, определяется значениями двух каких-либо величин, например P и T .

Для определения же состояния системы с двумя компонентами (бинарной смеси) необходимо задание трёх величин — например P , T и концентрации. Концентрацию смеси в этом и следующих параграфах мы определим как отношение количества одного из веществ смеси к полному количеству обоих веществ; мы будем обозначать её буквой x (очевидно, x может принимать значения от 0 до 1). Состояние бинарной смеси можно изобразить точкой в трёхмерной системе координат, на осях которой откладываются значения этих трёх величин (аналогично тому, как состояние системы из одинаковых частиц мы изображали точкой на плоскости P , T).

Система из двух компонент может состоять согласно правилу фаз не больше чем из четырёх соприкасающихся фаз. При этом число степеней свободы такой системы равно двум для двух фаз, одному для трёх фаз и нулю — для четырёх. Поэтому состояния, в которых находятся в равновесии друг с другом две фазы, изображаются точками, образующими поверхность в трёхмерной системе координат; состояния с тремя фазами (тройные точки) — точками на линии (называемой *линией тройных точек* или трёхфазной линией), а состояния с четырьмя фазами — изолированными точками.

Напомним (§ 77), что в случае систем с одной компонентой состояния, в которых находятся в равновесии две фазы, изображаются кривой на диаграмме P , T ; каждая точка этой кривой определяет давление и температуру обеих фаз (которые одинаковы в обеих фазах согласно условиям равновесия). Точки же, лежащие по сторонам кривой, представляют однородные состояния тела. Если же на осях координат откладывать температуру и объём, 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 изобразится поверхностью, каждая точка которой определяет P , T , μ для обеих находящихся в равновесии фаз. В случае наличия трёх фаз точки, изображающие их равновесие (тройные точки), будут лежать на кривых пересечения поверхностей равновесия каждой двух из них.

Однако пользование переменными P , T , μ неудобно, и мы будем употреблять в дальнейшем в качестве независимых переменных величины 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 одно-

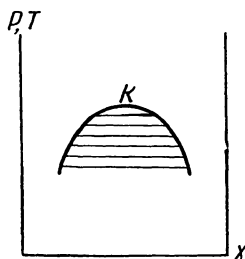


Рис. 19.

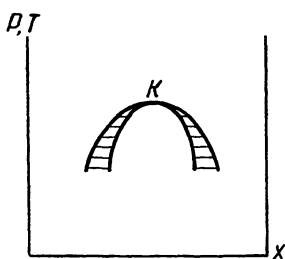


Рис. 20.

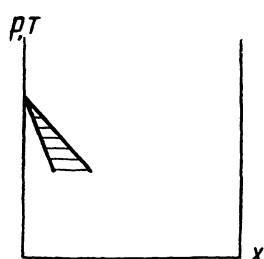


Рис. 21.

родное тело неустойчиво 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 её пересечений с любой прямой, параллельной оси x , было чётным.

Ниже мы будем обычно пользоваться двухмерными диаграммами, 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 *кривыми равновесия*.

Рассмотрим точки кривой равновесия, в которых концентрации в обеих фазах 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 такой точке продолжают существовать две различные фазы. В первом случае точка называется *критической*, а во втором мы будем называть её *точкой равных концентраций*.

Вблизи критической точки кривая равновесия имеет вид, изображённый на рис. 19 или аналогичный, при котором критическая 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 соответственно постоянной температуры или постоянного давления). Точки, лежащие внутри этой кривой (в заштрихованной области), представляют собой область 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 вне заштрихованной области, причём нигде не происходит разделения на две фазы.

Как видно из рис. 19, вблизи критической точки существуют состояния, в которых находятся друг с другом в равновесии две фазы со сколь угодно близкими концентрациями x и $x + \delta x$. Для таких фаз условие равновесия имеет вид

$$\mu(P, T, x) = \mu(P, T, x + \delta x),$$

где μ — химический потенциал одного из веществ в смеси. Отсюда видно (ср. (79,5—6)), что в критической точке должно выполняться условие

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P, T} = 0. \quad (95,1)$$

Это условие тождественно с условием (94,8); поэтому оба определения критической точки (здесь и в § 94) эквивалентны. Заметим, что в (95,1) под μ подразумевается химический потенциал любого из двух веществ в смеси. Однако оба условия, которые получаются, если взять в (95,1) один или другой химический потенциал, в действительности эквивалентны, в чём легко убедиться, если заметить, что каждый из химических потенциалов есть производная от Φ по соответствующему числу частиц, а Φ есть однородная функция первого порядка от обоих чисел частиц.

Критические точки, очевидно, образуют некоторую линию на поверхности равновесия (это было отмечено и в § 94).

Вблизи точки равных концентраций кривые равновесия должны иметь вид, изображённый на рис. 20 (или аналогичный, где точка равных концентраций K есть точка минимума). Обе кривые касаются в точке максимума (или минимума). Область между обеими кривыми представляет собой область разделения на фазы. В точке K концентрации обеих фаз, находящихся в равновесии друг с другом, делаются одинаковыми, однако фазы продолжают существовать как различные. Действительно, перейти от одной из совпадающих в K точек к другой можно только пересекая область разделения на две фазы. Как

и критические точки, точки равных концентраций лежат на некоторой кривой на поверхности равновесия.

Рассмотрим теперь свойства кривых равновесия при малых концентрациях (т. е. когда одного из веществ в смеси значительно меньше другого; x близко к нулю или к единице).

В § 87 было показано, что при малых концентрациях (слабые растворы) 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 § 88 было показано (опять-таки для малых концентраций), что отношение кон-

центраций в обеих фазах зависит только от P и T , и потому в области вблизи $x = 0$ это отношение можно считать величиной постоянной.

Из всего этого непосредственно следует, что при малых концентрациях кривые равновесия имеют вид, изображённый на рис. 21, т. е. состоят из двух пересекающихся на оси ординат прямых (или аналогичный, где прямые направлены вверх). Область между обеими прямыми есть область разделения на фазы. Области над и под обеими прямыми являются областями одной и другой фаз.

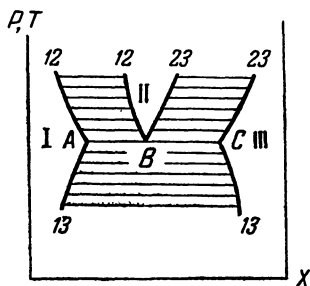


Рис. 22.

В начале этого параграфа уже указывалось, что система с двумя компонентами может состоять из трёх соприкасающихся фаз. Вблизи тройной точки кривые равновесия выглядят так, как изображено на рис. 22. 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 12 и 13 равновесия первой фазы со второй и первой с третьей. Аналогично точки B и C являются пересечениями кривых 12 и 23 равновесия первой фазы со второй и второй с третьей (точка B) и кривых 23 и 13 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 или трёхфазной линией ту, которая соответствует точке B . Области I , II и III представляют собой состояния отдельных фаз: первой, второй и третьей. Область между обеими кривыми 13 под прямой ABC есть область разделения на первую и третью фазы, а область между обеими кривыми 12 и обеими кривыми 23 (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 некоторыми углами, а не переходят друг в друга непрерывным образом. Направления кривых 12 , 13 , 23 , конечно, не обязательно должны быть такими, как изображено на рис. 22. Существенно только, что кривые 12 и 23 и кривая 13 должны лежать по разные стороны от прямой ABC .

Если спроектировать какую-нибудь из рассмотренных нами особых линий поверхности равновесия на плоскость P , T , то такая

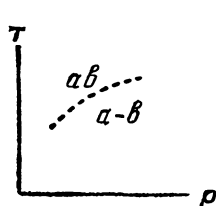


Рис. 23.

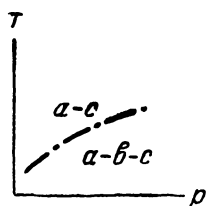


Рис. 24.

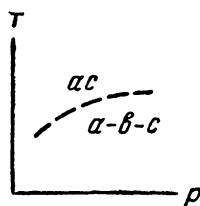


Рис. 25.

проекция разделит эту плоскость на две части. В случае критической линии на одну из этих частей спроектируются точки, соответствующие двум различным фазам, и точки, соответствующие разделению на эти две фазы. На другую же часть плоскости P , T спроектируются точки, изображающие однородные состояния, причём ни в одной из них не происходит разделения на две фазы. На рис. 23 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 проектируются состояния двух фаз и состояния, где эти две фазы находятся в равновесии друг с другом. Символ ab означает одну фазу, в которую сливаются фазы a и b выше критических точек.

Аналогично проекция трёхфазной линии тоже делит плоскость P , T на две части. Рис. 24 показывает, какие точки проектируются на эти части. Символ $a-b-c$ означает, что сюда проектируются точки, изображающие состояния фаз a , b , c и состояния, в которых происходит расслоение на фазы a и b или b и c .

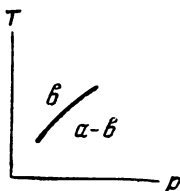


Рис. 26.

Рис. 25 изображает такую же проекцию для линии точек равных концентраций, а рис. 26 — линии равновесия фаз чистого вещества (т. е. точек $x=0$ или $x=1$); последняя, очевидно, сама лежит на плоскости P , T . Буква b на рис. 26 означает, что на эту часть плоскости проектируются точки, соответствующие состояниям только фазы b . Мы условимся в последовательности букв в символах $a-b$,

$a—b—c$ буквой b обозначать фазу с большей концентрацией, чем a , и буквой c —фазу с большей концентрацией, чем b ¹⁾.

Отметим, что четыре типа особых точек кривых равновесия (тройная точка, точка равных концентраций, критическая и точка чистого вещества) представляют собой четыре возможные 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 определённый состав, то кривые равновесия вблизи рассмотренных нами точек несколько упрощаются. Такие фазы представляют собой химическое соединение обеих компонент или же являются фазами чистого вещества, т. е. фазами, имеющими всегда концентрацию $x = 0$ (или $x = 1$).

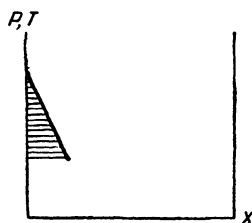


Рис. 27.

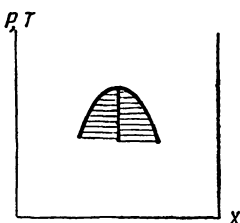


Рис. 28.

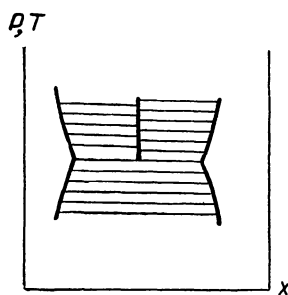


Рис. 29.

Рассмотрим вид кривых равновесия при наличии фаз постоянного состава вблизи точек, в которых линии, соответствующие этим фазам, оканчиваются. Очевидно, что такие точки должны быть 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, изображённого на рис. 27. На этом рисунке изображён вид кривой равновесия вблизи такой точки; одна из прямых рис. 21 сливается с осью ординат.

Если одна из фаз представляет собой химическое соединение определённого состава, то вблизи точки равных концентраций кривая равновесия приобретает вид, изображённый на рис. 28, т. е. внутренняя область на рис. 20 превращается в вертикальную прямую. Заштрихованная область по обе стороны её является областью раз-

¹⁾ Подчеркнём во избежание недоразумений, что обозначение $a—b—c$ в случае линии равных концентраций (в отличие от случая трёхфазной линии) имеет в известном смысле условный характер: буквы a и c обозначают здесь состояния, по существу не являющиеся двумя различными фазами, так как они никогда не существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом.

деления на фазы, одна из которых — химическое соединение, состав которого определяется этой прямой. В точке максимума кривая не имеет (как и на рис. 20) излома.

Аналогично вблизи тройной точки кривая равновесия приобретает вид, показанный на рис. 29. Фаза, являющаяся химическим соединением, изображается вертикальной линией, к которой сводится в этом случае область II на рис. 22.

§ 96. Примеры диаграмм состояния

В этом параграфе мы перечислим основные 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 приведённых ниже типов или же является комбинацией нескольких из них. 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 P и T) происходит разделение. Относительные количества обеих фаз определяются при этом тем же «правилом рычага», о котором упоминалось в § 77.

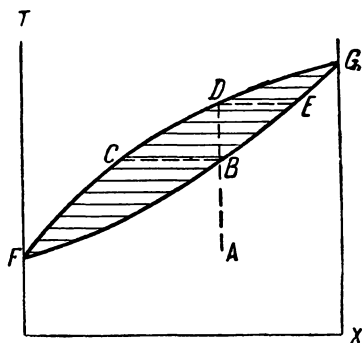


Рис. 30.

Ниже мы говорим для определённости о диаграммах T, x ; такие же типы диаграмм возможны и в координатах P, x . Концентрация x откладывается вдоль оси абсцисс и меняется в пределах от 0 до 1.

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, изображённый на рис. 30 (так называемая «сигара»).

Пусть, например, одной из фаз является жидкость (область под сигарой), а другой — пар (область над сигарой); верхняя кривая сигары называется в этом случае кривой конденсации, а нижняя — кривой точек кипения. Закономерности кипения и конденсации жидких смесей были установлены *Д. П. Коноваловым*.

Если нагревать жидкую смесь определённого состава, то при температуре, определяющейся пересечением вертикальной прямой AD (соответствующей данной концентрации) с нижней кривой сигары (точка B), жидкость начнёт кипеть. При этом выкипает пар, состав которого определяется точкой C , т. е. обладающей меньшей концентрацией, чем жидкость. Концентрация остающейся жидкости будет, очевидно, повышаться, а соответственно будет повышаться её точка кипения. При дальнейшем нагревании точка, изображающая состояние жидкой фазы, будет передвигаться вверх по нижней кривой, а точка, изображающая выкипающий пар, — вверх по верхней кривой. Кипение закончится при различных температурах в зависимости от того, каким образом происходит процесс. Если кипение происходит в закрытом сосуде, так что весь выкипающий пар остаётся всё время

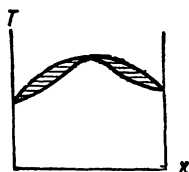


Рис. 31.

в соприкосновении с жидкостью, то, очевидно, жидкость целиком выкипит при температуре, при которой пар имеет концентрацию, равную первоначальной концентрации жидкости (точка D). Таким образом, в этом случае начало и конец кипения происходят при температурах, определяемых пересечением вертикальной прямой AD с нижней и с верхней кривой сигары. Если же выкипающий пар всё время удаляется (кипение в открытом сосуде), то в равновесии с жидкостью в каждый момент находится лишь только что выкипевший пар. Очевидно, что в этом случае кипение закончится в точке G кипения чистого вещества, в которой состав жидкости и пара одинаков. Подобным же образом происходит конденсация пара в жидкость.

Совершенно аналогичное положение имеет место в случае, когда двумя фазами являются жидкость (область над сигарой) и твёрдое тело (область под сигарой).

2. Обе компоненты смешиваются в обеих фазах в произвольных отношениях (как и в предыдущем случае), но имеется точка равных концентраций. При этом диаграмма состояния имеет вид, изображённый на рис. 31 (или аналогичный с минимумом). В точке равных концентраций обе кривые имеют максимум или минимум и касаются друг друга.

Переход из одной фазы в другую происходит подобно тому, как было описано в предыдущем случае, с той лишь разницей, что процесс может закончиться (если одна из фаз всё время удаляется — например, при кипении жидкости в открытом сосуде) не только в точке чистого вещества, но и в точке равных концентраций. При составе, соответствующем самой этой точке, переход совершается целиком при одной температуре.

3. Имеются две фазы — жидкость и газ, в которых обе компоненты произвольно смешиваются, причём имеется критическая точка. Диаграмма состояния изображена на рис. 32 (K — критическая точка).

Область справа от кривой соответствует жидким состояниям, а область слева — газообразным. Следует, однако, помнить, что при наличии критической точки можно, строго говоря, различать жидкую и газообразную фазы лишь тогда, когда обе находятся одновременно в равновесии друг с другом.

Диаграмма рассматриваемого типа приводит к следующему своеобразному явлению. Если нагревать в закрытом сосуде жидкость, состав которой изображается прямой AC (проходящей справа от точки K), то после начала кипения (в точке B) по мере дальнейшего нагревания количество пара будет постепенно возрастать, но, начиная с некоторого момента, начнёт снова уменьшаться, пока пар не исчезнет вовсе в точке C (так называемая *ретроградная конденсация*).

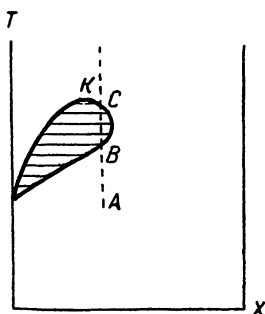


Рис. 32.

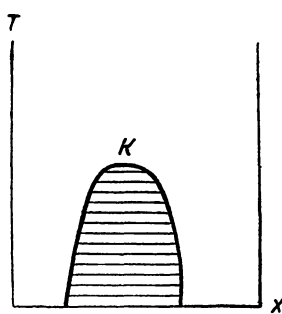


Рис. 33.

4. Две жидкости смешиваются не во всех отношениях. Диаграмма состояния изображена на рис. 33. 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 имеются две критические точки: верхняя и нижняя, так что область расслоения на две фазы (два раствора) ограничена замкнутой кривой.

5. В жидком (или газообразном) состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях. В твёрдом же (или жидком) — не во всех отношениях (ограниченная смешиваемость). В этом случае существует тройная точка. Смотря по тому, лежит ли температура тройной точки 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

имеют такой вид, как изображено соответственно на рис. 34 и 35. Пусть, например, фаза с неограниченной смешиваемостью является жидкостью, а с ограниченной смешиваемостью — твёрдым телом. Область над кривой ABC (рис. 34) или ADC (рис. 35) есть область жидких состояний; области по сторонам от ADF и CEG (рис. 34) или ABF и CEG (рис. 35) — области однородных твёрдых фаз (твёрдых растворов). В тройной точке (температура которой определяется прямой DBE) находятся в равновесии жидкость и два твёрдых раствора с разными концентрациями. Точка B на рис. 34 называется *эвтектической точкой*. Жидкая смесь, обладающая концентрацией, соответствующей этой точке, замерзает целиком при этой же концентрации (в то время как при других концентрациях вымерзает твёрдая смесь с концентрацией, отличной от концентрации жидкости).

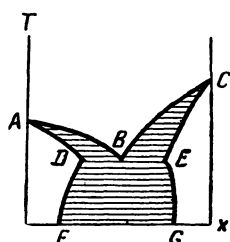


Рис. 34.

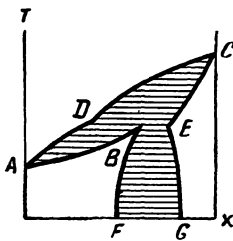


Рис. 35.

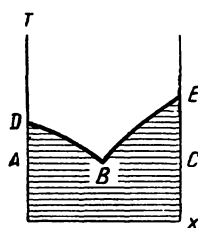


Рис. 36.

Области ADB и CBE (рис. 34) и области ADB и CDE (рис. 35) суть области разделения на жидкую и одну из твёрдых фаз; области $DEGF$ (рис. 34) и $BEGF$ (рис. 35) — области разделения на две твёрдые фазы.

Если в случае диаграммы типа рис. 34 в твёрдом состоянии компоненты совсем не смешиваются, то диаграмма состояния приобретает вид, изображённый на рис. 36. В заштрихованных областях выше прямой ABC находятся в равновесии смешанная жидкая фаза с твёрдой фазой одного из чистых веществ, а под ABC — твёрдые фазы обоих чистых веществ. При понижении температуры жидкой смеси из неё 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 DB или EB , и жидкость замерзает целиком в эвтектической точке B .

6. В жидком состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях. В твёрдом же состоянии компоненты не смешиваются вовсе, но образуют химическое соединение определённого состава. Диаграмма состояния изображена на рис. 37. Прямая DE определяет состав химического соединения. Имеются две тройные точки B и G , в которых находятся в равновесии жидкая фаза, твёрдое химическое соединение и твёрдая фаза одной из чистых компо-

нент. Между точками B и G находится точка равных концентраций D (ср. рис. 28). Легко видеть, где и на какие фазы происходит разделение: в области DBE —на жидкую фазу и твёрдое химическое соединение, под прямой CE —на химическое соединение и одно из твёрдых 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 DE .

7. В жидком состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях, а в твёрдом не смешиваются вовсе, но образуют химическое соединение, разлагающееся, однако, при некоторой температуре—раньше, чем наступит плавление. Прямая, определяющая состав этого соединения, не может окончиться, как в предыдущем

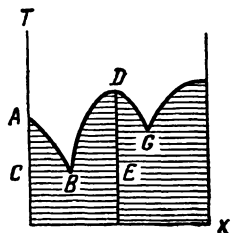


Рис. 37.

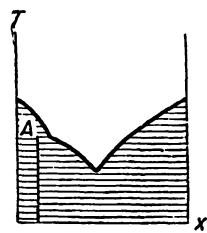


Рис. 38.

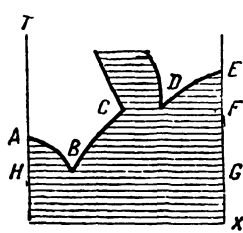


Рис. 39.

случае, в точке равных концентраций, так как не доходит до точки плавления. Поэтому она может окончиться в тройной точке типа, изображённого на рис. 29 в § 95 (точка A на рис. 38). На рис. 38, изображающем возможный вид диаграммы состояния для этого случая, легко видеть, на какие фазы происходит разделение в различных точках заштрихованной области.

8. В твёрдом состоянии компоненты вовсе не смешиваются, а в жидком—не во всех отношениях. В этом случае имеются две тройные точки, в которых находятся в равновесии жидкость с двумя твёрдыми чистыми веществами (точка B на рис. 39) 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 DEF —разделение на жидкость и одно из чистых твёрдых веществ и т. д.

§ 97. Пересечение особых кривых поверхности равновесия

Рассмотренные в § 95 линии четырёх родов (критические, трёхфазные, равных концентраций и чистого вещества) лежат все на одной и той же поверхности (поверхности равновесия). Поэтому они, вообще говоря, пересекаются друг с другом. Укажем 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 доказательств) свойства остальных точек пересечения. Все эти свойства вытекают почти непосредственно из общих свойств кривых равновесия, рассмотренных в § 95. На рисунках мы будем изображать проекции пересекающихся линий на плоскость P, T (см. § 95). Форма их при этом взята, конечно, произвольной. Пунктирная линия везде означает

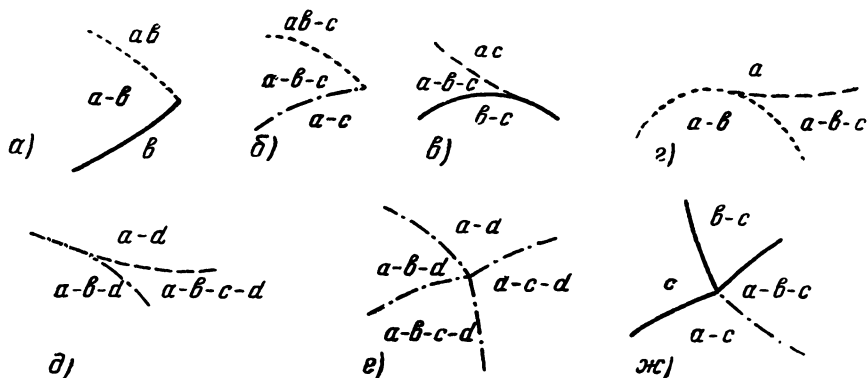


Рис. 40.

критическую, сплошная — линию равновесия фаз чистого вещества, линия из чёрточек — линию равных концентраций и, наконец, линия из чёрточек и точек — трёхфазную. Буквенные обозначения имеют тот же смысл, что и на рис. 23—26 в § 95.

В точке пересечения критической линии с линией чистого вещества (рис. 40, а) обе эти линии кончаются. Кончается при пересечении также критическая линия с трёхфазной (рис. 40, б). При пересечении линии чистого вещества с линией равных концентраций кончается только последняя (рис. 40, в). При этом в точке пересечения обе кривые касаются друг друга. То же самое имеет место для пересечения линии равных концентраций с критической (рис. 40, г) и трёхфазной (рис. 40, д). В обоих этих случаях линия равных концентраций кончается в точке пересечения, причём в точке пересечения обе кривые касаются друг друга.

Точка пересечения трёхфазных линий (рис. 40, е) является четверной точкой, т. е. точкой равновесия четырёх фаз друг с другом. В точке пересечения сходятся четыре трёхфазные линии, соответствующие равновесию друг с другом каждой трёх из четырёх фаз.

Наконец, точка пересечения линии чистого вещества с трёхфазной (рис. 40, ж) должна, очевидно, являться точкой пересечения трёхфазной линии одновременно со всеми тремя линиями равновесия фаз чистого вещества (соответствующих равновесию между каждым двумя из трёх фаз чистого вещества).

§ 98. Газ и жидкость

Мы рассмотрим теперь подробнее равновесие жидких и газообразных фаз, состоящих из двух компонент.

При достаточно высоких температурах (когда kT велико по сравнению со средней энергией взаимодействия молекул) все вещества смешиваются в произвольных отношениях. Поскольку, с другой стороны, при этих температурах вещество представляет собой газ, то можно сказать, что в газообразной фазе все вещества обладают неограниченной смешиваемостью (впрочем, при наличии критических линий, когда разница между жидкостью и газом становится в известном смысле условной, становится условной и такая формулировка).

В жидком же состоянии некоторые вещества смешиваются в произвольных отношениях, а другие — не во всех отношениях (жидкости с ограниченной смешиваемостью).

В первом случае, 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, 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 её проекция тождественна с ней самой. Каждая из этих линий оканчивается в некоторой точке, являющейся критической точкой для фаз соответствующего чистого вещества. В этих точках начинается и кончается критическая линия (в точке пересечения критической линии с линией чистого вещества они обе кончаются; см. § 97). Таким образом, проекция всех этих линий на плоскость P, T имеет вид, изображённый на рис. 41 (обозначения такие же, как и в § 95, 97). Буквы $г$ и $ж$ имеют такой же смысл, как буквы a, b, c на рисунках § 95, 97; $г$ означает газ, а $ж$ — жидкость; в области $г$ и $ж$ проектируются газообразные и жидкие состояния; в область $г — ж$ — 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.

Если, кроме того, имеется ещё линия равных концентраций, то проекция на плоскость P, T имеет вид, изображённый на рис. 42.

Проекция линии равных концентраций лежит над линией, идущей из начала координат в B (как на рис. 42) или под OC , но не между ними. Точками пересечения различных линий являются только точки A , B , C . Точка D не соответствует действительному пересечению линии

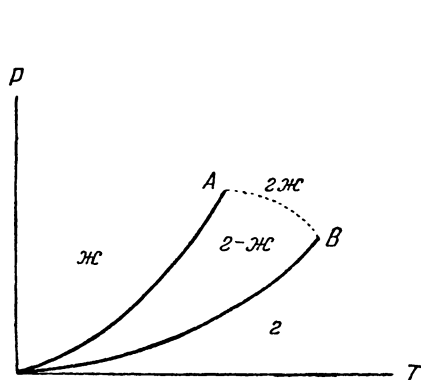


Рис. 41.

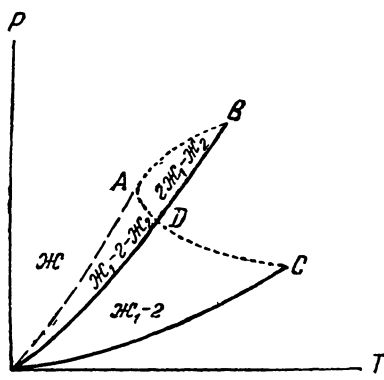


Рис. 42.

чистого вещества с критической и существует только на проекции. Буквы $ЖС_1$ и $ЖС_2$ на чертеже означают жидкие фазы с различными концентрациями. Выше линии равных концентраций существует только одна жидкая фаза ¹⁾.

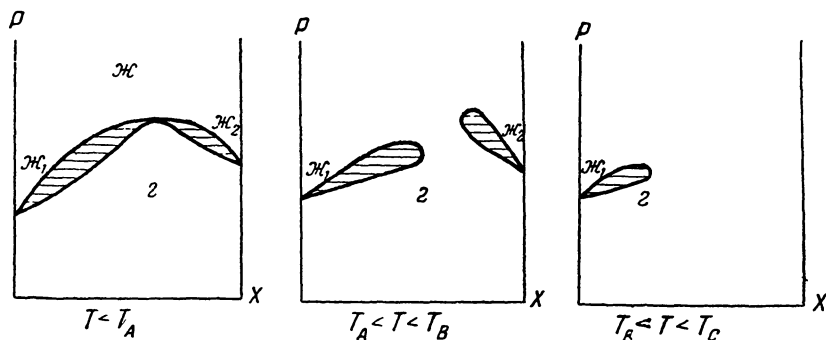


Рис. 43.

Все эти свойства проекций особых линий на плоскость P, T становятся очевидными, если рассмотреть диаграммы состояний, соответствующие разрезам поверхности равновесия плоскостями различных

¹⁾ Не интересуясь твёрдыми фазами, мы на всех диаграммах P, T условно рисуем линии выходящими из начала координат, как если бы затвердевания не происходило вовсе.

температур (или давлений). Так, разрезы, соответствующие температурам до той, которая имеется в точке *A*, и температурам между точками *A* и *B* на рис. 41, дают диаграммы состояний, изображённые, соответственно, на рис. 30 и 32. На рис. 43 изображены разрезы для

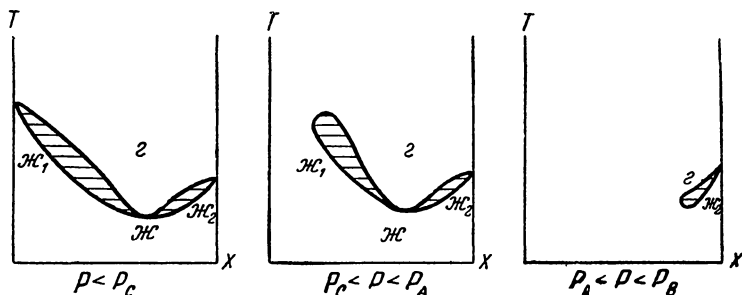


Рис. 44.

ряда последовательных температур на рис. 42 (T_A, T_B, T_C — температуры, соответствующие точкам *A, B, C*): область расслоения на две фазы «разрывается» в точке равных концентраций, в результате чего образуются две критические точки; затем постепенно исчезают, стягиваясь в одну точку на оси ординат, сначала одна, а потом и

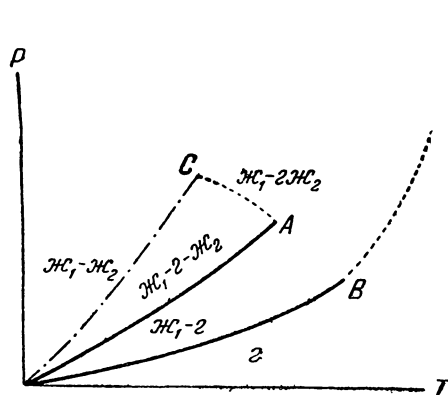


Рис. 45.

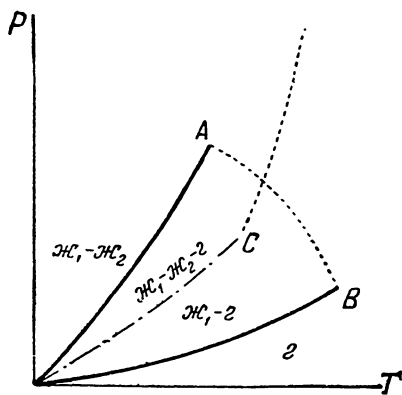


Рис. 46.

вторая из двух заштрихованных областей. На рис. 44 изображены для этого же случая разрезы для ряда последовательных давлений.

Если в жидком состоянии обе компоненты обладают ограниченной смешиваемостью, то существует трёхфазная линия. Эта линия оканчивается в некоторой точке, пересекаясь с критической линией, выходящей из этой же точки. На рис. 45 и 46 изображены два существенно

различных типа диаграмм (проекций P, T), которые могут иметь место в этом случае. Они отличаются тем, что на рис. 45 проекция трёхфазной линии проходит над обеими линиями чистых веществ, а на рис. 46 — между ними (под обеими линиями чистых веществ трёх-

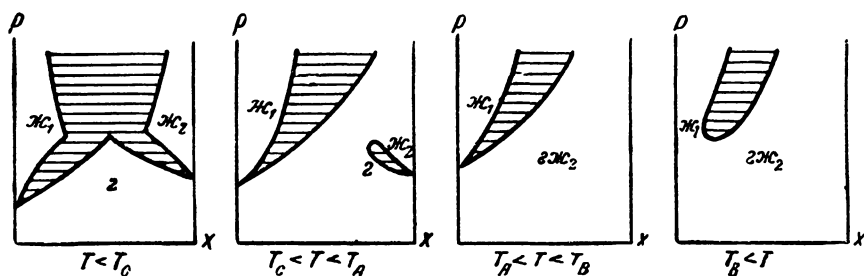


Рис. 47.

фазная линия не может проходить, так как в газообразном состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях). В обоих случаях имеются две критические линии, из которых одна уходит в сторону больших давлений.

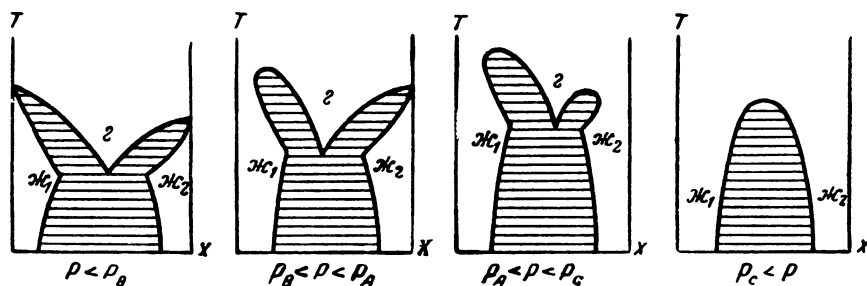


Рис. 48.

На рис. 47 и 48 изображён ряд последовательных разрезов плоскостями P, x и T, x для случая, изображённого на рис. 45.

Подчёркнём в заключение, что рассмотренные нами в этом параграфе примеры диаграмм P, T являются лишь наиболее типичными для равновесия жидких и газообразных фаз, но отнюдь не исчерпывают собой всех принципиально возможных вариантов.

ГЛАВА X

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 99. Условие химического равновесия

Химическая реакция, протекающая в смеси реагирующих друг с другом веществ, приводит в конце концов к установлению состояния равновесия, в котором количество каждого из участвующих в реакции веществ больше уже не изменяется. Об этом случае термодинамического равновесия говорят как о *химическом равновесии*. Всякая химическая реакция протекает, вообще говоря, в обоих направлениях; до достижения равновесия одно из направлений реакции преобладает над другим, а при равновесии обе противоположные реакции протекают с такими скоростями, что общие числа частиц каждого из реагирующих веществ остаются неизменными. Предметом термодинамики в применении к химическим реакциям является изучение лишь химического равновесия, но не самого хода реакции, приводящего к этому равновесию.

Существенно, что состояние химического равновесия не зависит от того, каким образом (при каких условиях) происходила реакция ¹⁾; оно зависит только от тех условий, в которых находится смесь реагирующих веществ в самом состоянии равновесия. Поэтому при выводе условия химического равновесия можно делать любые предположения о том, каким образом реакция протекала.

Прежде всего условимся о способе записи реакции. Химические реакции, как известно, записываются в виде символических равенств, которые имеют вид (если перенести все члены в одну сторону)

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (99,1)$$

где A_i — химические символы реагирующих веществ, а коэффициенты ν_i — целые положительные или отрицательные числа. Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 2\text{H}_2\text{O} = 0$ коэффициенты $\nu_{\text{H}_2} = 2$, $\nu_{\text{O}_2} = 1$, $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$.

¹⁾ В частности, оно не зависит от того, происходила ли реакция с участием катализатора или без него.

Предположим, что реакция происходила при постоянных температуре и давлении. При таких процессах стремится к минимуму термодинамический потенциал системы. В равновесии, следовательно, потенциал Φ должен иметь наименьшее возможное (при заданных P и T) значение. Обозначим посредством N_1, N_2, \dots числа частиц различных участвующих в реакции веществ. Тогда необходимое условие минимальности Φ можно написать в виде равенства нулю полной производной от Φ (при заданных P и T) по одному из N_i , скажем по N_1 :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_2} \frac{dN_2}{dN_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_3} \frac{dN_3}{dN_1} + \dots = 0.$$

Изменения чисел N_i при реакции связаны друг с другом уравнением реакции: ясно, что если N_1 изменится на ν_1 , то каждое из остальных чисел N_i изменится на ν_i . Другими словами, можно написать $dN_i = \frac{\nu_i}{\nu_1} dN_1$ или $\frac{dN_i}{dN_1} = \frac{\nu_i}{\nu_1}$. Поэтому предыдущее равенство можно переписать в виде

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \frac{\nu_i}{\nu_1} = 0.$$

Наконец, подставляя $\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \mu_i$ и сокращая на ν_1 , получим окончательно:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (99,2)$$

Это и есть искомое условие химического равновесия. Для того чтобы записать его, надо, следовательно, в уравнении химической реакции заменить символы A_i соответствующими химическими потенциалами μ_i . В случаях, когда в смеси возможны несколько различных реакций, условием равновесия будет являться система нескольких уравнений типа (99,2). Каждое из этих уравнений составляется указанным способом на основании уравнений каждой из возможных реакций.

Отметим, что условие (99,2) сохраняет свой вид и в тех случаях, когда реагирующие вещества распределены в виде растворённых веществ в двух различных соприкасающихся фазах. Это обстоятельство следует из того, что в равновесии химические потенциалы каждого из веществ в обеих фазах равны друг другу в силу условий фазового равновесия.

§ 100. Закон действующих масс

Применим полученное в предыдущем параграфе общее условие химического равновесия к реакциям, происходящим в газовой смеси, предполагая, что газ можно рассматривать как идеальный.

Химический потенциал каждого из газов в смеси равен (см. § 91)

$$\mu_i = kT \ln P_i + \chi_i(T), \quad (100,1)$$

где P_i — парциальное давление i -го газа в смеси; $P_i = c_i P$. Здесь P — общее давление смеси, а $c_i = N_i/N$ — концентрация данного газа, которую мы определяем как отношение числа N_i молекул данного газа к полному числу $N = \sum_i N_i$ молекул в смеси.

Теперь легко написать условие химического равновесия для реакций в газовой смеси. Подставляя (100,1) в (99,2), находим:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = kT \sum_i \nu_i \ln P_{0i} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0,$$

где P_{0i} — парциальные давления газов в состоянии химического равновесия, или

$$\sum_i \nu_i \ln P_{0i} = -\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \chi_i.$$

Вводя обозначение

$$K_p(T) = e^{-\frac{\sum_i \nu_i \chi_i}{kT}}, \quad (100,2)$$

получаем отсюда:

$$\prod_i P_{0i}^{\nu_i} = K_p(T). \quad (100,3)$$

Вместо P_{0i} можно подставить $P c_{0i}$, где c_{0i} — концентрация газов при химическом равновесии; тогда получим:

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} K_p(T) \equiv K_c(P, T). \quad (100,4)$$

Величина, стоящая справа в равенстве (100,3) или (100,4), есть функция только от температуры и давления и не зависит от начальных количеств реагирующих газов; эту величину называют обычно *константой химического равновесия*.

Тот факт, что в состоянии равновесия произведение $\prod_i c_{0i}^{\nu_i}$ или $\prod_i P_{0i}^{\nu_i}$ есть (при заданных P и T) постоянная, носит название *закона действующих масс*.

Зависимость константы равновесия газовой реакции от давления полностью определяется множителем $P^{-\sum_i \nu_i}$ в правой стороне равенства (100,4) (если же количества реагирующих веществ выражаются их парциальными давлениями, то константа равновесия вообще не зависит от давления). Установление же её зависимости от температуры требует дальнейших предположений о свойствах газов.

Так, если газы обладают постоянными теплоёмкостями, то сравнение выражения (100,1) с формулой (43,4) для термодинамического потенциала такого газа показывает, что функции $\chi_i(T)$ имеют вид

$$\chi_i(T) = \varepsilon_{0i} - c_{pi}T \ln kT - kT\zeta_i, \quad (100,5)$$

где c_{pi} — теплоёмкость, а ζ_i — химическая постоянная газа. Подставляя это выражение в (100,2), получим следующую формулу для константы равновесия:

$$K_p(T) = e^{\sum \nu_i \zeta_i} (kT)^{\frac{\sum c_{pi} \nu_i}{k}} e^{-\frac{\sum \nu_i \varepsilon_{0i}}{kT}}. \quad (100,6)$$

Она зависит от температуры в основном по экспоненциальному закону.

Закон действующих масс справедлив также и для реакций между растворёнными веществами, если только раствор можно считать слабым. Действительно, химический потенциал каждого из растворённых веществ имеет вид

$$\mu = kT \ln c_i + \psi_i(P, T) \quad (100,7)$$

(он получается дифференцированием термодинамического потенциала (85,3) по n_i). Концентрация c_i определяется здесь как отношение числа частиц данного растворённого вещества к числу частиц растворителя ($c_i = n_i/N$). Подставляя (100,7) в условие равновесия (99,2), тем же способом найдем:

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = K(P, T), \quad (100,8)$$

где константа равновесия

$$K(P, T) = e^{-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{kT}}. \quad (100,9)$$

В отличие от газовых реакций здесь зависимость константы равновесия от давления остаётся неопределённой.

Если, кроме газов или растворённых веществ, в реакции участвуют также и какие-нибудь вещества, находящиеся в чистой (т. е. не смешанной с другими веществами) конденсированной фазе, — например чистые твёрдые тела, — то условие равновесия снова приводит к закону действующих масс. При этом, однако, поскольку химический потенциал чистых фаз зависит только от давления и температуры, то в левую часть уравнения этого закона не будут входить количества чистых фаз, т. е. надо писать произведение концентраций газов (или растворённых веществ) так, как будто бы твёрдых тел вообще нет. Наличие последних сказывается только на зависимости константы равновесия от давления и температуры.

Если в реакции участвуют только газы и твёрдые тела, то благодаря тому, что давление газов сравнительно мало, можно считать химический потенциал твёрдых тел не зависящим от давления, и за-

висимость константы равновесия от давления остаётся такой же, как в (100,4). При этом, конечно, сумма $\sum \nu_i$ в показателе должна означать сумму коэффициентов в уравнении реакции только при газообразных веществах.

Наконец, закон действующих масс справедлив также и для таких реакций в слабых растворах, в которых участвует наряду с растворёнными веществами также и растворитель. Действительно, при подстановке в условие химического равновесия в химическом потенциале растворителя могут быть опущены малые члены, содержащие концентрацию, после чего он сведётся к величине, зависящей только от температуры и давления. Поэтому мы снова получим уравнение закона действующих масс, причём в его левую сторону снова войдут лишь концентрации растворённых реагирующих веществ, но не растворителя.

З а д а ч и

1. Найти константу равновесия для диссоциации двухатомного газа при высоких температурах; молекула газа состоит из одинаковых атомов и в нормальном состоянии не имеет спина и орбитального момента.

Решение. Речь идёт о реакции вида $A_2 = 2A$. Теплоёмкости газов A_2 и A равны $c_{pA_2} = 9/2k$, $c_{pA} = 5/2k$, а химические постоянные [см. (45,4), (46,4), (49,8)]

$$\zeta_A = \ln \left[g_A \left(\frac{m}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \right], \quad \zeta_{A_2} = \ln \left[\frac{I}{h^6 \omega} \left(\frac{m}{\pi} \right)^{3/2} \right],$$

где m — масса атома A (масса молекулы A_2 есть $2m$), g_A — статистический вес нормального состояния атома A (при достаточно высоких температурах $g_A = (2S + 1)(2L + 1)$, где S, L — спин и орбитальный момент атома). Подставляя в (100,6), получим:

$$K_p(T) = \frac{8I}{g_A^2 \omega} \left(\frac{\pi}{m} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{kT}} e^{\epsilon_0/kT}.$$

Здесь $\epsilon_0 = 2\epsilon_{0A} - \epsilon_{0A_2}$ есть энергия диссоциации молекулы.

2. Определить зависимость концентрации водорода, растворяющегося в металле в виде атомов H , от давления газа H_2 над металлом.

Решение. Рассматривая процесс как химическую реакцию $H_2 = 2H$, пишем условие равновесия в виде $\mu_{H_2} = 2\mu_H$; μ_{H_2} пишем как химический потенциал идеального газа: $\mu_{H_2} = kT \ln P + \chi(T)$, а μ_H — как химический потенциал растворённого вещества в растворе: $\mu_H = kT \ln c + \psi$. Имея в виду, что ψ слабо зависит от давления (ср. § 88), находим, что

$$c = \text{const} \sqrt{P}.$$

§ 101. Теплота реакции

Химическая реакция сопровождается поглощением или выделением тепла. В первом случае говорят об *эндотермической*, а во втором — об *экзотермической* реакции. Ясно, что если какая-либо реакция экзотермична, то обратная ей реакция эндотермична, и наоборот.

Тепловой эффект реакции зависит от того, в каких условиях происходит реакция. Поэтому, например, надо различать тепловые эффекты реакции, происходящей при постоянном объеме или при постоянном давлении (эта разница, впрочем, обычно относительно незначительна).

Как и при вычислении теплоты растворения (§ 89), мы определим сначала максимальную работу, которая может быть получена за счёт химической реакции.

Назовём «элементарной реакцией» реакцию между одним набором молекул, определяемым уравнением реакции, и вычислим изменение термодинамического потенциала смеси реагирующих веществ при протекании некоторого малого числа δn элементарных реакций; при этом предполагаем, что реакция происходит при постоянных температуре и давлении. Имеем:

$$\delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i.$$

Изменение числа молекул i -го вещества при δn элементарных реакциях равно, очевидно, $\delta N_i = -\nu_i \delta n$. Таким образом,

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (101,1)$$

Как и следовало, в равновесии $\delta\Phi/\delta n$ обращается в нуль.

Величина (101,1) представляет собой общее выражение для минимальной работы, которая должна быть затрачена для проведения δn элементарных реакций. Она же есть максимальная работа, которую можно получить за счёт того же числа реакций, протекающих в обратном направлении.

Предположим сначала, что реакция происходит между газами. Пользуясь выражением (100,1) для μ_i , находим:

$$\delta\Phi = -\delta n (kT \sum_i \nu_i \ln P_i + \sum_i \nu_i \chi_i),$$

или, вводя константу равновесия:

$$\begin{aligned} \delta\Phi &= kT \delta n [-\sum_i \nu_i \ln P_i + \ln K_p(T)] = \\ &= kT \delta n [-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K_c(P, T)]. \end{aligned} \quad (101,2)$$

Для реакций в растворах находим аналогично с помощью выражения (100,7) для μ :

$$\delta\Phi = -\delta n (kT \sum_i \nu_i \ln c_i + \sum_i \nu_i \psi_i),$$

или, вводя константу равновесия $K(P, T)$:

$$\delta\Phi = kT \delta n \left[- \sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K(P, T) \right]. \quad (101,3)$$

Знак величины $\delta\Phi$ определяет направление, в котором идёт реакция: поскольку Φ стремится к минимуму, то при $\delta\Phi < 0$ реакция протекает в прямом направлении (т. е. «слева направо» в уравнении химической реакции), а если $\delta\Phi > 0$, то это значит, что в данной смеси реакция идёт в действительности в обратном направлении. Отметим, впрочем, что направление реакции можно усмотреть также и непосредственно из закона действующих масс: составляем для данной смеси произведение $\prod_i P_i^{\nu_i}$ и сравниваем со значением константы равновесия данной реакции; если, например, окажется, что $\prod_i P_i^{\nu_i} > K_p$, то это значит, что реакция будет идти в прямом направлении — так, чтобы уменьшались парциальные давления исходных веществ (входящих в уравнение реакции с положительными ν_i) и увеличивались давления продуктов реакции (для которых $\nu_i < 0$).

Теперь можно определить и количество поглощаемого (или выделяемого — в зависимости от знака) тепла, опять-таки при δn элементарных реакциях. Согласно формуле (89,4) это тепло δQ_p для реакций при постоянных температуре и давлении равно

$$\delta Q_p = - T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta\Phi}{T} \right)_P.$$

Для реакций между газами получаем, подставляя (101,2):

$$\delta Q_p = - kT^2 \delta n \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \quad (101,4)$$

Аналогично для растворов

$$\delta Q_p = - kT^2 \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial T}. \quad (101,5)$$

Заметим, что δQ_p просто пропорционально δn и не зависит от значений концентраций в данный момент; поэтому эти формулы применимы и для любого не малого δn .

Если $Q_p > 0$, т. е. реакция эндотермична, то $\frac{\partial \ln K}{\partial T} < 0$, т. е. константа равновесия падает с увеличением температуры. Напротив, для экзотермической реакции ($Q_p < 0$) константа равновесия растёт вместе с температурой. С другой стороны, рост константы равновесия означает сдвиг химического равновесия в сторону обратного образования исходных веществ (реакция идёт «справа налево») — так, чтобы увеличилось произведение $\prod_i c_{0i}^{\nu_i}$. Наоборот, уменьшение константы равновесия означает сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции. Другими словами, можно сформулировать

следующее правило: нагревание сдвигает равновесие в сторону процесса, идущего эндотермически, а охлаждение — в сторону экзотермического процесса. Это правило находится в полном согласии с принципом Ле-Шателье.

Для реакций между газами представляет интерес также и тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме (и температуре). Эта величина δQ_v связана простым образом с теплом δQ_p . Действительно, количество поглощаемого тепла при процессе с постоянным объемом равно изменению энергии системы, между тем как δQ_p равно изменению тепловой функции. Поскольку $E = W - PV$, то ясно, что

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV).$$

Но согласно уравнению Клапейрона $PV = NkT$ (где $N = \sum N_i$ есть полное число молекул в газе), так что

$$\delta(PV) = kT \sum \delta N_i = -kT \delta n \sum \nu_i.$$

Таким образом,

$$\delta Q_v = \delta Q_p + kT \delta n \sum \nu_i. \quad (101,6)$$

Наконец, определим ещё изменение объема смеси реагирующих веществ в результате реакции, протекающей при постоянном давлении (и температуре). Для газов этот вопрос тривиален, так как объем газа (идеального) при данных P и T непосредственно определяется числом молекул при помощи уравнения Клапейрона. Поэтому ясно, что

$$\delta V = \frac{kT}{P} \delta N = -\frac{kT}{P} \delta n \sum \nu_i. \quad (101,7)$$

В частности, реакции, не меняющие общего числа частиц ($\sum \nu_i = 0$), идут без изменения объема.

Для реакций же в слабых растворах пользуемся формулой $\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi$ и, подставляя (101,3), получаем:

$$\delta V = kT \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial P} \quad (101,8)$$

(для газов эта формула при подстановке $K = K_p(T) P^{-\sum \nu_i}$, разумеется, сводится к формуле (101,7)).

Таким образом, изменение объема при реакции связано с зависимостью константы равновесия от давления. Аналогично сказанному выше по поводу зависимости от температуры легко заключить, что увеличение давления способствует реакциям, протекающим с умень-

шением объёма (т. е. сдвигает в соответствующую сторону положение равновесия), а уменьшение давления — реакциям, приводящим к увеличению объёма, — снова в полном согласии с принципом Ле-Шателье.

§ 102. Ионизационное равновесие

При достаточно высоких температурах столкновения частиц газа могут сопровождаться их ионизацией. Наличие этой «тепловой ионизации» приводит к установлению теплового равновесия, при котором определённые доли полного числа частиц газа находятся на различных ступенях ионизации. Рассмотрим тепловую ионизацию одноатомного газа; этот случай представляет наибольший интерес, так как к моменту наступления тепловой ионизации химические соединения обычно уже полностью диссоциированы.

С термодинамической точки зрения ионизационное равновесие есть частный случай химического равновесия, соответствующий одновременно происходящим «реакциям ионизации», которые можно записать в виде

$$A_0 = A_1 + e^-, \quad A_1 = A_2 + e^-, \dots, \quad (102,1)$$

где символ A_0 обозначает нейтральный атом, A_1, A_2, \dots — одно-, двух- и т. д. кратно ионизированные атомы, e^- — электрон. В применении к этим реакциям закон действующих масс приводит к системе уравнений

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (102,2)$$

где c_0 — концентрация нейтральных атомов, c_1, c_2, \dots — концентрации ионов различной кратности, c — концентрация электронов (каждая из этих концентраций определяется как отношение числа частиц данного рода к полному числу частиц, в том числе электронов). К этим уравнениям должно быть присоединено уравнение, выражающее электрическую нейтральность газа в целом:

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots \quad (102,3)$$

Система уравнений (102,2—3) определяет концентрации различных ионов при ионизационном равновесии.

Константы равновесия $K_p^{(n)}$ могут быть без труда вычислены. Все газы, участвующие в «реакциях» (газы нейтральных атомов, ионов, электронов), одноатомны и обладают постоянными теплоёмкостями $c_p = \frac{5}{2} k$, а их химические постоянные равны

$$\zeta = \ln \left[g \left(\frac{m}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \right],$$

где m — масса частицы данного газа, g — статистический вес её нормального состояния; для электронов $g = 2$, а для атомов и ионов $g = (2L + 1)(2S + 1)$ (L, S — орбитальный момент и спин атома или иона)¹). Подставляя эти значения в формулу (100,6), получим следующее выражение для искомых констант равновесия:

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n} \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{(kT)^{5/2}} e^{\frac{I_n}{kT}}. \quad (102,4)$$

Здесь m — масса электрона, а $I_n = \epsilon_{0n} - \epsilon_{0, n-1}$ — энергия n -й ионизации (n -й ионизационный потенциал) атома.

Степень ионизации (данной кратности n) газа становится порядка единицы, когда по мере увеличения температуры константа равновесия $K_c^{(n)} = PK_p^{(n)}$, уменьшаясь, достигает порядка величины единицы. Весьма существенно, что, несмотря на экспоненциальный характер температурной зависимости константы равновесия, это происходит не при $kT \sim I_n$, а уже при значительно более низких температурах. Причина этого заключается в малости коэффициента при экспоненциальном множителе $e^{I_n/kT}$; действительно, величина

$$\frac{P}{kT} \left(\frac{\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2} = \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2},$$

вообще говоря, очень мала — при $kT \sim I$ она порядка величины отношения атомного объёма к объёму V/N , приходящемуся в газе на один атом.

Таким образом, газ будет существенным образом ионизован уже при температурах, малых по сравнению с энергией ионизации. В то же время число возбуждённых атомов в газе будет ещё крайне мало, так как энергия возбуждения атома, вообще говоря, того же порядка величины, что и энергия ионизации.

Когда же kT сравнивается с энергией ионизации, то газ уже практически полностью ионизован. При температурах порядка величины энергии отрыва последнего электрона атома газ можно считать состоящим из одних только электронов и голых ядер.

Энергия I_1 отрыва первого электрона обычно заметно меньше следующих энергий I_n ; поэтому существует такая область температур, в которой можно считать, что наряду с нейтральными атомами в газе имеются лишь однократно заряженные ионы. Вводя *степень*

¹) По указанным ниже причинам можно считать, что даже в существенно ионизованном газе все атомы и ионы находятся в нормальном состоянии.

Если нормальное состояние атомов (или ионов) обладает тонкой структурой, то мы предполагаем, что kT велико по сравнению с интервалами этой структуры.

ионизации газа α как отношение числа ионизированных атомов к полному числу атомов, будем иметь:

$$c = c_1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad c_0 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha},$$

и уравнение (102,2) даст:

$$\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = PK_p^{(1)},$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + PK_p^{(1)}}}, \quad (102,5)$$

чем полностью определяется зависимость степени ионизации от давления и температуры (в рассматриваемой области температур).

ГЛАВА XI

СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА ПРИ ОЧЕНЬ БОЛЬШИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ПЛОТНОСТЯХ

§ 103. Равновесие по отношению к образованию пар

Принципиальный интерес имеет вопрос о свойствах вещества при чрезвычайно высоких температурах, когда kT становится сравнимым с энергией покоя электрона mc^2 (m — масса электрона, c — скорость света)¹⁾. При таких температурах столкновения частиц могут сопровождаться образованием электронных пар (электронов и позитронов), в результате чего самое число частиц становится величиной не заданной, а определяющейся условиями теплового равновесия.

Образование пар (и обратная их аннигиляция) может рассматриваться с термодинамической точки зрения как «химическая реакция»

$$e^+ + e^- = \gamma,$$

где символы e^+ и e^- обозначают позитрон и электрон, а символ γ — один или несколько квантов. Химический потенциал газа фотонов равен нулю (§ 60). Поэтому условие равновесия по отношению к образованию пар будет иметь вид:

$$\mu^- + \mu^+ = 0, \quad (103,1)$$

где μ^- и μ^+ — химические потенциалы электронного и позитронного газов. Подчеркнём, что под μ подразумевается здесь релятивистское выражение для химического потенциала, включающее энергию покоя частиц (ср. § 27), которая существенным образом участвует в процессе образования пар.

Как будет видно из получающихся ниже формул, уже при температурах $kT \sim mc^2$ число образовавшихся (в единице объёма) электронных пар очень велико по сравнению с атомной электронной плотностью. Поэтому можно с достаточной точностью считать, что число электронов равно числу позитронов. Тогда $\mu^- = \mu^+$, и условие (103,1) даёт:

$$\mu^- = \mu^+ = 0,$$

1) Энергия $mc^2 = 0,51 \cdot 10^6$ eV, так что температура $mc^2/k = 6 \cdot 10^9$ град.

т. е. в равновесии химические потенциалы электронов и позитронов должны быть равны нулю.

Электроны и позитроны подчиняются статистике Ферми; поэтому их число получится интегрированием распределения (55,3) с $\mu = 0$:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{p^2 dp}{e^{\epsilon/kT} + 1}, \quad (103,2)$$

где ϵ определяется релятивистским выражением $\epsilon = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$.

При $kT \ll mc^2$ это число экспоненциально мало ($\sim e^{-mc^2/kT}$). В обратном же случае, $kT \gg mc^2$, мы можем положить $\epsilon = cp$, и формула (103,2) даст:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x + 1}.$$

Стоящий здесь интеграл выражается через ζ -функцию от аргумента 3 (см. сноску на стр. 188), и получается¹⁾:

$$N^+ = N^- = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 = 0,183 \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3. \quad (103,3)$$

Тем же путём найдём энергию позитронного и электронного газов:

$$E^+ = E^- = \frac{V kT}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x + 1}.$$

Стоящий здесь интеграл равен $7\pi^4/120$, так что получаем:

$$E^+ = E^- = \frac{7\pi^2}{120} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^4 V. \quad (103,4)$$

Эта величина составляет $1/8$ от энергии чёрного излучения в том же объеме.

З а д а ч а

Определить равновесную плотность электронов и позитронов при $kT \ll mc^2$.

Решение. С помощью выражения (46,1а) для химического потенциала (к которому следует добавить mc^2) получим:

$$n^+ n^- = 4 \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 e^{-\frac{2mc^2}{kT}},$$

¹⁾ При $kT \sim mc^2$ объём, приходящийся на одну образовавшуюся частицу, порядка величины $(\hbar/mc)^3$, т. е. куба комптоновской длины волны. Этот объём весьма мал по сравнению с атомными размерами (например, по сравнению с кубом боровского радиуса $(\hbar^2/me^2)^3$).

где $n^- = N^-/V$, $n^+ = N^+/V$ — плотности электронов и позитронов. Если n_0 — начальная плотность электронов (в отсутствии образования пар), то $n^- = n^+ + n_0$, и мы получаем:

$$n^+ = n^- - n_0 = -\frac{n_0}{2} + \left[\frac{n_0^2}{4} + \frac{1}{2} \left(\frac{mkT}{\pi h^2} \right)^3 e^{-\frac{2mc^2}{kT}} \right]^{1/2}$$

§ 104. Уравнение состояния вещества при больших плотностях

Наряду со свойствами вещества при чрезвычайно больших температурах существенный принципиальный интерес представляет исследование свойств вещества при чрезвычайно больших плотностях. Проследим качественно за изменением этих свойств по мере постепенного увеличения плотности.

В конце § 56 было отмечено своеобразное свойство вырожденного Ферми-газа: его «идеальность» возрастает по мере увеличения плотности. Поэтому при достаточном сжатии вещества роль взаимодействия электронов его атомов с ядрами становится несущественной, и вещество можно рассматривать как вырожденный идеальный электронный Ферми-газ¹⁾ (температуру вещества мы предполагаем не слишком высокой). Согласно условию (56,9) это наступает при выполнении неравенства

$$n_e \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^3 Z^2,$$

где n_e — плотность числа электронов, m_e — масса электрона, Z — некоторый средний атомный номер вещества. Отсюда получаем для полной плотности массы вещества неравенство²⁾

$$\rho \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^3 m' Z^2 \sim 20Z^2 \text{ г/см}^3, \quad (104,1)$$

где m' — масса, приходящаяся в веществе на один электрон, так что $\rho = m' n_e$ ³⁾. Термодинамические величины вещества определяются в рассматриваемой области полученными в § 56 формулами. В частности, для давления имеем:

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{\rho}{m'} \right)^{5/3}. \quad (104,2)$$

Условие (104,1) даёт для давления численное неравенство $P \gg 5 \cdot 10^8 Z^{10/3} \text{ атм.}$

1) Что касается «ядерного газа», то благодаря большой массе ядер он ещё может быть далёк от вырождения, но его вклад, например, в давление вещества во всяком случае совершенно несуществен по сравнению с давлением электронного газа.

2) Во всех численных оценках в этом параграфе принимается, что на один электрон в веществе приходится масса m' , равная удвоенной массе протона.

3) Температура вырождения, соответствующая плотности вещества $\rho \sim 20Z^2 \text{ г/см}^3$, порядка величины $10^6 Z^{1/3} \text{ град.}$

В написанных формулах электронный газ предполагается нерелятивистским. Это требует малости граничного импульса Ферми p_0 по сравнению с mc (см. § 58), что приводит к численным неравенствам

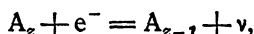
$$\rho \ll 2 \cdot 10^6 \text{ г/см}^3, \quad P \ll 10^{17} \text{ атм.}$$

Когда плотность и давление газа становятся сравнимыми с указанными значениями, электронный газ делается релятивистским, а при выполнении обратных неравенств — ультрарелятивистским. В последнем случае уравнение состояния вещества определяется формулой (58,4), согласно которой

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} hc \left(\frac{\rho}{m}\right)^{4/3}. \quad (104,3)$$

Дальнейшее повышение плотности приводит к состояниям, в которых термодинамически выгодными оказываются ядерные реакции, заключающиеся в захвате электронов ядрами (с одновременным испусканием нейтрино). В результате такой реакции уменьшается заряд ядра (при неизменном его весе), что, вообще говоря, приводит к уменьшению энергии связи ядра, т. е. уменьшению его масс-дефекта. Энергетическая невыгодность такого процесса при достаточно больших плотностях вещества с избытком компенсируется уменьшением энергии вырожденного электронного газа вследствие уменьшения числа электронов.

Не представляет труда написать термодинамические условия, определяющие «химическое равновесие» описанной ядерной реакции, которую можно записать в виде символического равенства



где A_z обозначает ядро с весом A и зарядом Z ; e^- — электрон, ν — нейтрино. Нейтрино не задерживаются веществом и покидают тело; такой процесс должен вести к непрерывному охлаждению тела. Поэтому тепловое равновесие в этих условиях имеет смысл рассматривать, только принимая температуру вещества равной нулю. Химический потенциал нейтрино при этом в уравнение равновесия не должен входить. Химический потенциал ядер определяется в основном их внутренней энергией, которую мы обозначим посредством $\epsilon_{A, Z}$ (энергией связи обычно называют положительную величину $\epsilon_{A, Z}$). Наконец, обозначим посредством $\mu_e(n_e)$ химический потенциал электронного газа как функцию плотности n_e числа частиц в нём. Тогда условие химического равновесия напишется в виде $-\epsilon_{A, Z} + \mu_e(n_e) = -\epsilon_{A, Z-1}$ или, вводя обозначение $\epsilon_{A, Z} - \epsilon_{A, Z-1} = \Delta$:

$$\mu_e(n_e) = \Delta.$$

Воспользовавшись формулой (58,2) для химического потенциала ультрарелятивистского вырожденного газа, получаем отсюда:

$$n_e = \frac{\Delta^3}{3\pi^2 (ch)^3}. \quad (104,4)$$

Таким образом, условие равновесия приводит к некоторому постоянному значению электронной плотности. Это значит, что при постепенном увеличении плотности вещества рассматриваемая ядерная реакция начнётся, когда электронная плотность достигнет значения (104,4). При дальнейшем сжатии вещества всё большее число ядер будет захватывать по электрону, так что общее число электронов будет уменьшаться, но их плотность будет оставаться неизменной. Вместе с электронной плотностью будет постоянным также и давление вещества, которое попрежнему определяется в основном давлением электронного газа; именно, подстановка (104,4) в (104,3) даёт:

$$P = \frac{\Delta^4}{12\pi^2(\hbar c)^3}. \quad (104,5)$$

Так будет продолжаться до тех пор, пока все ядра не захватят по электрону.

При ещё больших плотностях и давлениях будет происходить дальнейший захват электронов ядрами, сопровождающийся дальнейшим уменьшением заряда последних. В конце концов ядра, содержащие слишком много нейтронов, станут неустойчивыми и распадутся. При плотности $\rho \sim 3 \cdot 10^{11} \text{ г/см}^3$ (и давлении $P \sim 10^{24} \text{ атм}$) нейтроны начинают преобладать по своему числу над электронами, а уже при $\rho \sim 10^{12} \text{ г/см}^3$ начинают преобладать и по создаваемому ими давлению. Здесь начинается область плотностей, в которой вещество можно рассматривать в основном как вырожденный нейтронный Ферми-газ с небольшой примесью электронов и различных ядер, концентрации которых определяются условиями равновесия соответствующих ядерных реакций. Уравнение состояния вещества в этой области есть

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_n^{2/3}} \rho^{5/3}, \quad (104,6)$$

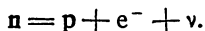
где m_n — нейтронная масса.

Наконец, при плотностях $\rho \gg 6 \cdot 10^{15} \text{ г/см}^3$ вырожденный нейтронный газ станет ультрарелятивистским, а уравнение состояния будет определяться формулой¹⁾

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\rho}{m_n}\right)^{4/3}. \quad (104,7)$$

¹⁾ Следует иметь в виду, что при плотностях порядка плотности вещества ядер ($\sim 10^{14} \text{ г/см}^3$) становятся существенными специфические ядерные силы взаимодействия нейтронов; в этой области значений плотности формула (104,6) может иметь лишь качественный смысл. При плотностях же, значительно превосходящих ядерную (к которым относится формула (104,7)), специфические ядерные силы, возможно, снова становятся несущественными для уравнения состояния, так как не нарушают «идеальности» нейтронного газа.

В этом газе, однако, всегда будет присутствовать также и некоторое количество протонов и электронов, получающихся в результате распада нейтронов:



Хотя эта реакция и приводит к увеличению общего числа частиц, тем не менее она может оказаться термодинамически выгодной вследствие уменьшения граничной энергии фермиевского распределения нейтронов (следует помнить, что частицы каждого рода — нейтроны, протоны и электроны — заполняют свой отдельный ряд состояний). Количественный расчёт легко осуществляется с помощью условия «химического равновесия» написанной реакции, которое гласит:

$$\mu_n(n_n) = \mu_e(n_e) + \mu_p(n_p),$$

где μ_n , μ_p , μ_e — химические потенциалы нейтронов, протонов и электронов как функции от плотностей чисел соответствующих частиц. Но числа протонов и электронов, очевидно, одинаковы ($n_p = n_e$), а химический потенциал ультрарелятивистского вырожденного газа пропорционален $n^{1/3}$ и не зависит от массы частиц (см. (58,2)). Поэтому написанное условие даёт $n_p^{1/3} = 2n_e^{1/3}$, откуда

$$\frac{n_p}{n_e} = \frac{1}{8},$$

т. е. число протонов (и электронов) будет в восемь раз меньше, чем число нейтронов. На полном давлении вещества это обстоятельство, как легко проверить, почти не сказывается (формула (104,7) умножается на 0,96).

§ 105. Равновесие тел с большой массой

Рассмотрим тело очень большой массы, части которого удерживаются вместе силами гравитационного притяжения. Реальные тела большой массы известны нам в виде звёзд, непрерывно излучающих энергию и отнюдь не находящихся в состоянии теплового равновесия. Представляет, однако, принципиальный интерес рассмотрение равновесного тела большой массы. При этом мы будем пренебрегать влиянием температуры на уравнение состояния, т. е. будем рассматривать тело находящимся при абсолютном нуле («холодное» тело). Поскольку в реальных условиях температура наружной поверхности значительно ниже, чем внутренняя температура, рассмотрение тела с отличной от нуля постоянной температурой во всяком случае лишено физического смысла.

Будем, далее, предполагать тело невращающимся; тогда в равновесии оно будет иметь сферическую форму, и распределение плотности в нём будет центрально-симметрическим.

Равновесное распределение плотности (и других термодинамических величин) в теле будет определяться следующими уравнениями. Ньютоновский гравитационный потенциал φ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\Delta\varphi = 4\pi G\rho,$$

где ρ — плотность вещества, G — ньютоновская гравитационная постоянная; в центрально-симметрическом случае имеем:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = 4\pi G\rho. \quad (105,1)$$

Кроме того, в тепловом равновесии должно выполняться условие (25,2); в гравитационном поле потенциальная энергия частицы с массой m' есть $m'\varphi$, так что имеем:

$$\mu + m'\varphi = \text{const}, \quad (105,2)$$

где m' — масса частицы тела, а у химического потенциала вещества в отсутствии поля мы для краткости опустили индекс нуль. Выразив φ через μ из (105,2) и подставив в уравнение (105,1), мы можем написать последнее в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -4\pi m' G\rho. \quad (105,3)$$

При увеличении массы гравитирующего тела возрастает, естественно, и его средняя плотность (это обстоятельство будет подтверждено следующими ниже вычислениями). Поэтому при достаточно большой полной массе M тела можно, согласно изложенному в предыдущем параграфе, рассматривать вещество тела как вырожденный электронный Ферми-газ — сначала нерелятивистский, а затем, при ещё больших массах, релятивистский.

Химический потенциал нерелятивистского вырожденного электронного газа связан с плотностью тела ρ равенством

$$\mu = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \frac{h^2}{m_e m'^{2/3}} \rho^{2/3} \quad (105,4)$$

(формула (56,3), в которую подставлено $\rho = m'N/V$; m' — масса, приходящаяся на один электрон, m_e — электронная масса). Выразив отсюда ρ через μ и подставив в (105,3), получим следующее уравнение¹⁾:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\lambda \mu^{3/2}, \quad \lambda = \frac{2^{7/2} m_e^{3/2} m'^2 G}{3\pi h^3}. \quad (105,5)$$

¹⁾ Легко видеть, что для электрически нейтрального газа, состоящего из электронов и атомных ядер, условие равновесия можно писать в виде (105,2) с химическим потенциалом электронов в качестве μ и с массой, приходящейся на один электрон, в качестве m' . Действительно, вывод этого условия равновесия (§ 25) связан с рассмотрением переноса бесконечно малого количества вещества из одного места в другое. Но в газе, состоящем из заряжен-

Обладающие физическим смыслом решения этого уравнения не должны иметь особенности в начале координат: $\mu \rightarrow \text{const}$ при $r \rightarrow 0$. Это требование автоматически приводит к условию для первой производной:

$$\frac{d\mu}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0, \quad (105,6)$$

как это непосредственно следует из уравнения (105,5) после интегрирования по dr :

$$\frac{d\mu}{dr} = -\frac{\lambda}{r^2} \int_0^r r'^2 \mu'^{3/2} dr'.$$

Ряд существенных результатов можно получить уже путём применения к уравнению (105,5) простых соображений размерности. Решения уравнения (105,5) содержат лишь два постоянных параметра — постоянную λ и, например, радиус тела R , заданием которого однозначно определяется выбор решения. Из этих двух величин можно образовать всего одну величину с размерностью длины — самый радиус R , и одну величину с размерностью энергии: $1/\lambda^2 R^4$ (постоянная λ имеет размерность $\text{см}^{-2} \cdot \text{эрг}^{1/2}$). Поэтому ясно, что функция $\mu(r)$ должна иметь вид

$$\mu(r) = \frac{1}{\lambda^2 R^4} f\left(\frac{r}{R}\right), \quad (105,7)$$

где f — некоторая функция только от безразмерного отношения r/R . Поскольку плотность ρ пропорциональна $\mu^{3/2}$, то распределение плотности должно иметь вид

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{R^6} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Таким образом, при изменении размеров сферы распределение плотности в ней меняется подобным образом, причём в подобных точках плотность меняется обратно пропорционально R^6 . В част-

ных частиц обоих знаков, такой перенос надо представлять себе как перенос некоторого количества нейтрального вещества (т. е. электронов и ядер вместе). Разъединение зарядов обоих знаков энергетически весьма невыгодно благодаря возникающим при этом очень большим электрическим полям. Поэтому мы получим условие равновесия в виде

$$\mu_{\text{яд}} + Z\mu_{\text{эл}} + (m_{\text{яд}} + Zm_{\text{эл}})\varphi = 0$$

(на одно ядро приходится Z электронов). Вследствие большой массы ядер (по сравнению с массой электронов) их химический потенциал очень мал по сравнению с $\mu_{\text{эл}}$. Пренебрегая $\mu_{\text{яд}}$ и разделив уравнение на Z , получим:

$$\mu_{\text{эл}} + m'\varphi = 0.$$

Если считать атомный вес ядер примерно вдвое большим их номера, то можно полагать m' равным удвоенной массе протона ($m' = 2m_p$).

ности, средняя плотность сферы будет просто обратно пропорциональна R^3 :

$$\bar{\rho} \propto \frac{1}{R^3}.$$

Полная же масса M тела, следовательно, обратно пропорциональна кубу радиуса:

$$M \propto \frac{1}{R^3}.$$

Эти два соотношения можно написать также в виде

$$R \propto M^{-1/3}, \quad \bar{\rho} \propto M^2. \quad (105,8)$$

Таким образом, размеры находящейся в равновесии сферы обратно пропорциональны кубическому корню из её полной массы, а средняя плотность пропорциональна квадрату массы. Последнее обстоятельство подтверждает сделанное выше предположение о том, что плотность гравитирующего тела растёт с увеличением его массы.

Тот факт, что гравитирующая сфера из нерелятивистского вырожденного Ферми-газа может находиться в равновесии при любом значении полной массы M , можно было усмотреть заранее из следующих качественных соображений. Полная кинетическая энергия частиц такого газа пропорциональна $N(N/V)^{2/3}$ (см. (56,6)), или, что то же, $M^{2/3}/R^2$, а гравитационная энергия газа в целом отрицательна и пропорциональна M^2/R . Сумма двух выражений такого типа может иметь минимум (как функция от R) при любом M , причём в точке минимума $R \propto M^{-1/3}$.

Подставляя (105,7) в (105,5) и вводя безразмерную переменную $\xi = r/R$, найдём, что функция $f(\xi)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^{1/2} \quad (105,9)$$

с граничными условиями $f'(0) = 0$, $f(1) = 0$. Это уравнение не может быть решено в аналитическом виде и должно интегрироваться численно.

Укажем, что

$$f(0) = 178,2, \quad f'(1) = -132,4.$$

С помощью этих численных значений легко определить значение постоянной MR^3 . Умножив уравнение (105,1) на $r^2 dr$ и интегрируя от 0 до R , получим:

$$GM = R^2 \frac{d\varphi}{dr} \Big|_{r=R} = - \frac{R^2}{m'} \frac{d\mu}{dr} \Big|_{r=R} = - \frac{f'(1)}{m' \lambda^2 R^3},$$

откуда ¹⁾

$$MR^3 = 91,9 \frac{\hbar^6}{G^3 m_e^3 m'^6}. \quad (105,10)$$

Наконец, для отношения центральной плотности $\rho(0)$ к средней плотности $\bar{\rho} = 3M/4\pi R^3$ легко найти:

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = -\frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} = 5,99. \quad (105,11)$$

На рис. 49 (кривая 1) изображён график отношения $\rho(r)/\rho(0)$ как функции r/R .

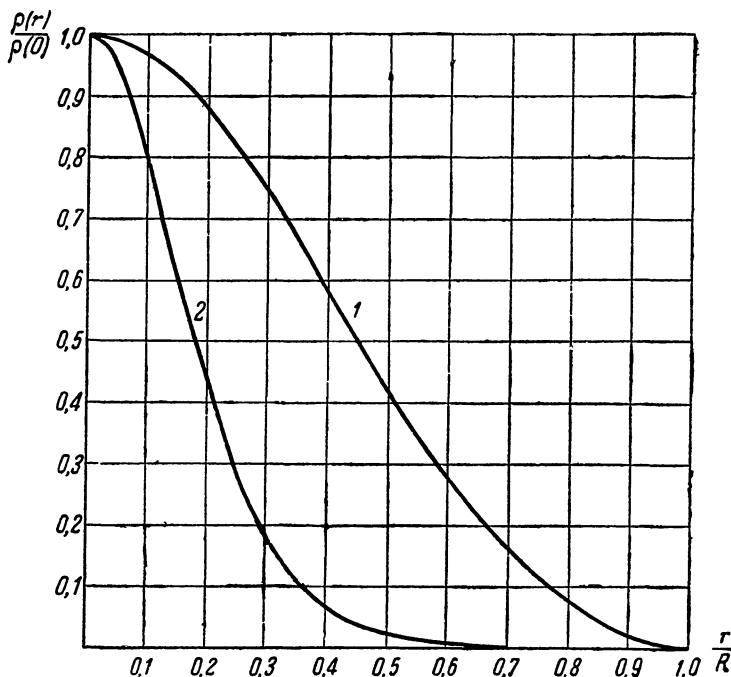


Рис. 49.

¹⁾ В предыдущем параграфе мы видели, что вещество можно рассматривать как нерелятивистский вырожденный электронный газ при плотностях $\rho \gg 20 Z^2 \text{ г/см}^3$. Если потребовать выполнения этого неравенства для средней плотности рассматриваемой сферы, то для её массы получится условие

$$M \gg 5 \cdot 10^{-3} Z \odot,$$

где $\odot = 1,99 \cdot 10^{33} \text{ г}$ — масса Солнца, m' принято равным удвоенной массе протона. Этим массам соответствуют радиусы, меньшие $5 \cdot 10^4 Z^{-1/3} \text{ км}$.

Укажем для справок, что при $m' = 2m_p$

$$MR^3 = 1,40 \cdot 10^{60} \text{ г} \cdot \text{см}^3.$$

Перейдём теперь к исследованию равновесия сферы, состоящей из вырожденного ультрарелятивистского электронного газа. Полная кинетическая энергия частиц такого газа пропорциональна $N(N/V)^{1/2}$ (см. (58,3)), или иначе $M^{1/2}/R$; гравитационная же энергия пропорциональна M^2/R . Таким образом, обе эти величины зависят от R одинаковым образом и их сумма тоже будет иметь вид $\text{const } R^{-1}$. Отсюда следует, что тело вообще не сможет находиться в равновесии: если $\text{const} > 0$, то оно будет стремиться расширяться (до тех пор, пока газ не станет нерелятивистским); если же $\text{const} < 0$, то уменьшению полной энергии будет соответствовать стремление R к нулю, т. е. тело будет неограниченно сжиматься. Лишь в особом случае $\text{const} = 0$ тело может находиться в равновесии, причём в безразличном равновесии с произвольными размерами R .

Эти качественные соображения, разумеется, полностью подтверждаются точным количественным анализом. Химический потенциал рассматриваемого релятивистского газа связан с плотностью (см. (58,2)) посредством

$$\mu = (3\pi^2)^{1/3} hc \left(\frac{\rho}{m'} \right)^{1/3}. \quad (105,12)$$

Вместо уравнения (105,5) получаем теперь:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\lambda \mu^3, \quad \lambda = \frac{4Gm'^2}{3\pi c^3 \hbar^3}. \quad (105,13)$$

Имея в виду, что λ обладает теперь размерностью $\text{эрг}^{-2} \text{см}^{-2}$, находим, что функция $\mu(r)$ должна иметь вид

$$\mu(r) = \frac{1}{R \sqrt{\lambda}} f\left(\frac{r}{R}\right), \quad (105,14)$$

а распределение плотности

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{R^3} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Таким образом, средняя плотность будет теперь обратно пропорциональна R^3 , а полная масса $M \propto R^3 \bar{\rho}$ оказывается не зависящей от размеров постоянной:

$$\bar{\rho} \propto \frac{1}{R^3}, \quad M = \text{const} \equiv M_0. \quad (105,15)$$

M_0 есть единственное значение массы, при котором возможно равновесие; при $M > M_0$ тело будет стремиться неограниченно сжиматься, а при $M < M_0$ оно будет расширяться.

Для точного вычисления «критической массы» M_0 необходимо произвести численное интегрирование уравнения

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^3, \quad f'(0) = 0, \quad f(1) = 0, \quad (105,16)$$

которому удовлетворяет функция $f(\xi)$ в (105,14). Теперь получается:

$$f(0) = 6,897, \quad f'(1) = -2,018.$$

Для полной массы находим:

$$GM_0 = R^2 \frac{d\varphi}{dr} \Big|_{r=R} = - \frac{f'(1)}{m' \sqrt{\lambda}},$$

откуда

$$M_0 = \frac{3,1}{m'^2} \left(\frac{hc}{G} \right)^{3/2}. \quad (105,17)$$

Положив m' равным удвоенной массе протона, получим $M_0 = 1,45 \odot$.

Наконец, отношение центральной плотности к средней оказывается равным

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = - \frac{f^3(0)}{3f'(1)} = 54,2.$$

На рис. 49 (кривая 2) дан график $\rho(r)/\rho(0)$ в ультрарелятивистском случае как функции r/R .

Полученные результаты о зависимости между массой и радиусом равновесного «холодного» сферического тела можно представить во всей области изменения R в виде единой кривой, определяющей зависимость $M = M(R)$. При больших R (и, соответственно, малых

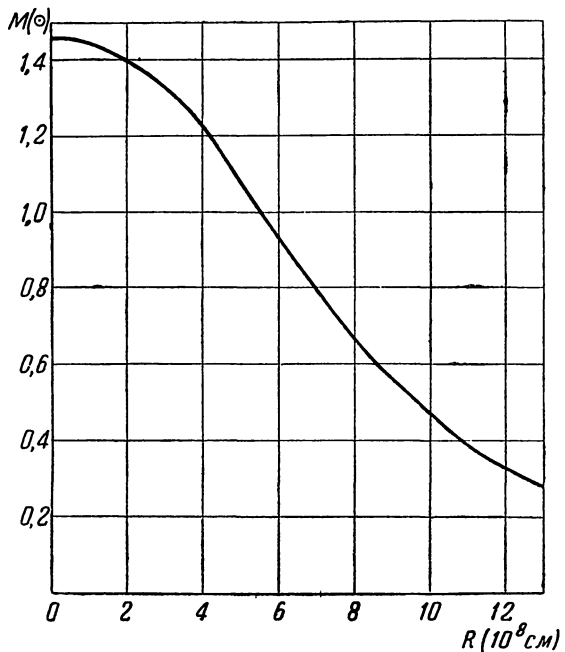


Рис. 50.

плотностях тела) электронный газ можно рассматривать как нерелятивистский, и функция $M(R)$ спадает по закону $M \propto R^{-3}$. При достаточно же малых R плотность настолько велика, что имеет место ультрарелятивистский случай, и функция $M(R)$ имеет почти постоянное (равное M_0) значение (строго говоря, $M(R) \rightarrow M_0$ при $R \rightarrow 0$). На рис. 50 изображена кривая $M = M(R)$, вычисленная

с $m' = 2m_p$ ¹⁾). Следует обратить внимание на то, что предельное значение 1,45[⊖] достигается лишь весьма постепенно; это связано с тем, что плотность быстро падает по мере удаления от центра тела; поэтому газ может быть уже ультрарелятивистским вблизи центра и в то же время нерелятивистским в значительной части объёма тела. Отметим также, что начальная часть кривой (слишком малые R) не имеет реального физического смысла. Действительно, при достаточно малых радиусах плотность станет настолько большой, что в веществе начнут происходить ядерные реакции (см. § 104). При этом давление будет возрастать с увеличением плотности медленнее, чем $\rho^{1/3}$, а при таком уравнении состояния никакое равновесие вообще невозможно²⁾).

Наконец, эта кривая теряет смысл также и при слишком больших значениях R (и малых M); как уже было указано (см. примечание на стр. 343), в этой области становится неприменимым использованное нами уравнение состояния вещества. В этой связи следует указать, что существует верхний предел размеров, которыми вообще может обладать «холодное» тело. Действительно, большим размерам тела соответствуют на кривой рис. 50 малые массы и малая плотность вещества. Но при достаточно малых плотностях вещество будет находиться в обычном «атомном» состоянии и при интересующих нас низких температурах оно будет твёрдым. Размеры тела, построенного из такого вещества, будут, очевидно, уменьшаться при дальнейшем уменьшении его массы, а не увеличиваться, как на рис. 50. Истинная кривая $R = R(M)$ должна, следовательно, иметь при некотором значении M максимум.

Порядок величины максимального значения радиуса легко определить, заметив, что он должен соответствовать плотности, при которой становится существенным взаимодействие электронов с ядрами, т. е. при

$$\rho \sim \left(\frac{m_e c^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2$$

1) Построение промежуточной части кривой производится путём численного интегрирования уравнения (105,3) с точным уравнением состояния вырожденного газа, т. е. с химическим потенциалом, связанным с плотностью соотношением

$$\rho = \frac{m'}{3\pi^2 \hbar^3} p_0^3 = \frac{m'}{3\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\mu^2}{c^2} - m_e^2 c^2\right)^{3/2},$$

где p_0 — граничный импульс Ферми.

2) Если химический потенциал пропорционален некоторой степени плотности, $\mu \propto \rho^n$ (и соответственно $P \propto \rho^{n+1}$), то внутренняя энергия тела пропорциональна $V\rho^{n+1}$, или иначе M^{n+1}/R^{3n} ; гравитационная же энергия попрежнему пропорциональна $-M^2/R$. Легко видеть, что при $n < 1/3$ сумма двух таких выражений как функция от R хотя и имеет экстремум, но этот экстремум является её максимумом, а не минимумом.

(см. (104,1)). Комбинируя это соотношение с равенством (105,10), получим:

$$R_{\max} \sim \frac{h^2}{G^{1/2} c m_e m' Z^{1/2}} \sim 10^5 \frac{m_p}{m' Z^{1/2}} \text{ км.} \quad (105,18)$$

§ 106. Энергия гравитирующего тела

Гравитационная потенциальная энергия тела, $E_{\text{гр}}$, определяется, как известно, интегралом

$$E_{\text{гр}} = \frac{1}{2} \int \rho \varphi dV, \quad (106,1)$$

взятым по всему объёму тела. Нам, однако, будет удобнее исходить из другого представления этой величины, которое можно получить следующим образом. Представим себе, что тело постепенно «составляется» из вещества, «приносимого» из бесконечности. Пусть $M(r)$ есть масса вещества, заключённого внутри сферы радиуса r . Предположим, что масса $M(r)$ с некоторым определённым r уже «принесена» нами из бесконечности; тогда работа, необходимая для «доставления» дополнительной массы $dM(r)$, равна потенциальной энергии этой массы (распределённой в виде шарового слоя радиуса r и толщины dr) в поле массы $M(r)$, т. е.

$$- \frac{GM(r) dM(r)}{r}.$$

Поэтому полная гравитационная энергия сферы радиуса R есть

$$E_{\text{гр}} = - G \int \frac{M(r) dM(r)}{r}. \quad (106,2)$$

Продифференцировав условие равновесия (105,2), получим:

$$v \frac{dP}{dr} + m' \frac{d\varphi}{dr} = 0$$

(дифференцирование должно производиться при постоянной температуре, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v$ — объём, отнесённый к одной частице). Производная $-\frac{d\varphi}{dr}$ есть сила тяготения, действующая на единицу массы на расстоянии r от центра; она равна $-GM(r)/r^2$. Вводя также плотность $\rho = m'/v$, получаем:

$$\frac{1}{\rho} \frac{dP}{dr} = - \frac{GM(r)}{r^2}. \quad (106,3)$$

Согласно этому равенству подставим в (106,2) $-\frac{GM(r)}{r} = \frac{r}{\rho} \frac{dP}{dr}$, а $M(r)$ напишем в виде $\rho(r) \cdot 4\pi r^3 dr$:

$$E_{\text{гп}} = 4\pi \int_0^R r^3 \frac{dP}{dr} dr,$$

и, наконец, интегрируем по частям (имея в виду, что на границе тела $P(R) = 0$ и что $r^3 P \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$):

$$E_{\text{гп}} = -12\pi \int_0^R P r^2 dr,$$

или окончательно:

$$E_{\text{гп}} = -3 \int P dV. \quad (106,4)$$

Таким образом, гравитационная энергия равновесного тела может быть выражена в виде интеграла от его давления по объёму.

Применим эту формулу к рассмотренным в предыдущем параграфе телам из вырожденного Ферми-газа. При этом произведём вычисления в общем виде, положив, что химический потенциал вещества пропорционален некоторой степени его плотности:

$$\mu = K\rho^n. \quad (106,5)$$

Имея в виду, что $d\mu = v dP = \frac{m'}{\rho} dP$, находим, что давление пропорционально

$$P = \frac{n}{n+1} \frac{K}{m'} \rho^{n+1}. \quad (106,6)$$

В условии равновесия $(\mu/m') - \varphi = \text{const}$ постоянная в правой стороне равенства есть не что иное, как потенциал на границе тела, где μ обращается в нуль; этот потенциал равен $-GM/R$ ($M = M(R)$ — полная масса тела), так что можно написать:

$$\varphi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}.$$

Подставляем это выражение в интеграл (106,1), определяющий гравитационную энергию, и, воспользовавшись формулами (106, 5—6), находим:

$$\begin{aligned} E_{\text{гп}} &= -\frac{1}{2m'} \int \mu \rho dV - \frac{GM}{2R} \int \rho dV = \\ &= -\frac{K}{2m'} \int \rho^{n+1} dV - \frac{GM^2}{2R} = -\frac{n+1}{2n} \int P dV - \frac{GM^2}{2R}. \end{aligned}$$

Наконец, выразив интеграл в правой части равенства через $E_{\text{гр}}$ согласно (106,4), получим:

$$E_{\text{гр}} = \frac{n+1}{6n} E_{\text{гр}} - \frac{GM^2}{2R},$$

откуда окончательно

$$E_{\text{гр}} = -\frac{3n}{5n-1} \frac{GM^2}{R}. \quad (106,7)$$

Таким образом, гравитационная энергия тела может быть выражена с помощью простой формулы через его полную массу и радиус.

Аналогичную формулу можно получить и для тепловой внутренней энергии тела E . Внутренняя энергия, отнесённая к одной частице, равна $\mu - Pv$ (при равной нулю температуре и энтропии); поэтому энергия, отнесённая к единице объёма, есть

$$\frac{1}{v} (\mu - Pv) = \frac{\rho\mu}{m'} - P,$$

или, подставляя сюда (106,5) и (106,6):

$$\frac{K}{m'} \frac{\rho^{n+1}}{n+1} = \frac{P}{n}.$$

Поэтому внутренняя тепловая энергия всего тела есть

$$E = \frac{1}{n} \int P dV = -\frac{1}{3n} E_{\text{гр}} = \frac{1}{5n-1} \frac{GM^2}{R}. \quad (106,8)$$

Наконец, полная энергия тела

$$E_{\text{полн}} = E + E_{\text{гр}} = -\frac{3n-1}{5n-1} \frac{GM^2}{R}. \quad (106,9)$$

Для нерелятивистского вырожденного газа имеем $n = 2/3$, так что ¹⁾

$$E_{\text{гр}} = -\frac{6}{7} \frac{GM^2}{R}, \quad E = \frac{3}{7} \frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{полн}} = -\frac{3}{7} \frac{GM^2}{R}. \quad (106,10)$$

В ультрарелятивистском же случае имеем $n = 1/3$, так что

$$E_{\text{гр}} = -E = -\frac{3}{2} \frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{полн}} = 0. \quad (106,11)$$

Полная энергия равна в этом случае нулю в соответствии с изложенными в предыдущем параграфе качественными соображениями о равновесии такого тела.

¹⁾ Заметим, что в этом случае $2E = -E_{\text{гр}}$ в соответствии с известной из механики теоремой вириала, применённой к системе частиц, взаимодействующих по закону Ньютона (см. «Механика», § 14).

§ 107. Равновесие «нейтронной» сферы

Для тела с большой массой существуют две альтернативные возможности равновесного состояния. Одна из них соответствует электронно-ядерному состоянию вещества, как это предполагалось при численных оценках в § 105. Другая же соответствует «нейтронному» состоянию вещества, в котором почти все электроны захвачены протонами и вещество можно рассматривать как нейтронный газ. При достаточно больших массах тела вторая возможность во всяком случае должна стать термодинамически более выгодной, чем первая. Хотя превращение ядер и электронов в свободные нейтроны и связано со значительной затратой энергии, но при достаточно большой полной массе тела эта затрата будет с избытком компенсирована освобождением гравитационной энергии, связанным с уменьшением размеров и увеличением плотности тела (см. ниже).

Прежде всего исследуем вопрос о том, при каких условиях нейтронное состояние тела вообще может соответствовать какому бы то ни было термодинамическому равновесию (хотя бы и метастабильному). Для этого исходим из условия равновесия

$$\mu + m_n \varphi = \text{const},$$

где μ — химический потенциал (термодинамический потенциал, отнесенный к одному нейтрону), m_n — масса нейтрона, φ — гравитационный потенциал.

Поскольку на границе тела давление должно быть равно нулю, ясно, что в некотором внешнем слое вещество будет иметь небольшие давление и плотность и, следовательно, будет находиться в электронно-ядерном состоянии. Хотя толщина такой «оболочки» и может оказаться сравнимой с радиусом внутреннего плотного нейтронного «ядра», тем не менее благодаря значительно меньшей плотности этого слоя его полную массу можно считать малой по сравнению с массой ядра¹⁾.

Сравним значения $\mu + m_n \varphi$ в двух местах: в плотном ядре вблизи его границы и вблизи внешней границы оболочки. Гравитационный потенциал в этих точках можно считать равным $-GM/R$ и $-GM/R'$, где R и R' — радиусы ядра и оболочки, а M — масса ядра, совпадающая в нашем приближении с полной массой тела. Что касается химического потенциала, то он в обоих случаях определяется в основном внутренней энергией (энергией связи) соответствующих частиц, большей по сравнению с их тепловой энергией. Поэтому разность обоих химических потенциалов можно положить равной просто разности приходящейся на единицу атомного веса энергии покоя нейтрального атома (т. е. ядра и Z электронов) и энергии покоя нейтрона; обозначим эту

¹⁾ Разумеется, никакой резкой границы между «ядром» и «оболочкой» нет, и переход между ними совершается непрерывным образом.

величину посредством Δ ¹⁾. Таким образом, приравнявая значения $\mu + m_n \varphi$ в двух рассматриваемых местах, получим:

$$m_n M G \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right) = \Delta.$$

Отсюда видно, что, каким бы ни был радиус R' , масса и радиус нейтронного ядра во всяком случае должны удовлетворять неравенству

$$\frac{m_n M G}{R} > \Delta. \quad (107,1)$$

С другой стороны, применив результаты § 105 к сферическому телу, состоящему из вырожденного (нерелятивистского) нейтронного газа, мы найдём, что M и R связаны друг с другом соотношением

$$MR^3 = 91,9 \frac{\hbar^6}{G^3 m_n^3} = 7,2 \cdot 10^{51} \text{ г} \cdot \text{см}^3 \quad (107,2)$$

(формула (105,10), в которой надо заменить m_e и m' на m_n). Выразив отсюда M через R и подставив в (107,1), получим неравенство для M . Численно оно даёт:

$$M > \sim 0,2 \odot.$$

Так, взяв значение Δ для кислорода, получим $M > 0,17 \odot$, для железа $M > 0,18 \odot$. Таким массам соответствуют радиусы $R < 26 \text{ км}$.

Полученное неравенство определяет нижний предел масс, за которым «нейтронное» состояние тела вообще не может быть устойчивым. Однако оно ещё не обеспечивает полной устойчивости состояния, которое может оказаться метастабильным. Для определения границы метастабильности надо сравнить полные энергии тела в обоих состояниях: нейтронном и электронно-ядерном. С одной стороны, переход всей массы M из электронно-ядерного состояния в нейтронное требует затраты энергии

$$\frac{M}{m_n} \Delta$$

для компенсации энергии связи ядер. С другой стороны, при этом произойдёт освобождение энергии за счёт сжатия тела; согласно

¹⁾ Δ/c^2 есть не что иное, как разность так называемых «упаковочных коэффициентов» ядра и нейтрона, умноженная на ядерную единицу массы.

формуле (106,10) этот выигрыш в энергии равен

$$\frac{3GM}{7} \left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_e} \right),$$

где R_n — радиус тела в нейтронном состоянии, определяемый формулой (107,2), а R_e — радиус тела в электронно-ядерном состоянии, определяемый формулой (105,10). Поскольку $R_e \gg R_n$, то величиной $1/R_e$ можно пренебречь, и мы получаем следующее условие, обеспечивающее полную устойчивость нейтронного состояния тела (индекс у R_n опускаем):

$$\frac{3GMm_n}{7R} > \Delta. \quad (107,3)$$

Сравнивая это условие с условием (107,1) и учитывая (107,2), мы видим, что определяемый неравенством (107,3) нижний предел массы в $(1/3)^{3/4} = 1,89$ раз выше, чем получающийся из (107,2). Численно граница метастабильности нейтронного состояния лежит, таким образом, при массе

$$M \cong 1/8 \odot$$

(при радиусе $R \cong 22 \text{ км}$)¹⁾.

Перейдём к вопросу о верхнем пределе значений массы, при которых «нейтронное» тело может находиться в равновесии. Если мы применили бы результаты § 105 (формулу (105,17) с m_n вместо m'), то мы получили бы для этого предела значение $6 \odot$. В действительности, однако, эти результаты не применимы к данному случаю по следующей причине. В релятивистском нейтронном газе кинетическая энергия частиц порядка величины (или больше) энергии покоя²⁾. Ввиду этого становится незаконным применение ньютоновской теории тяготения, и вычисления должны производиться на основе общей теории относительности. При этом, как мы увидим ниже, оказывается, что ультрарелятивистский случай вообще не достигается; поэтому вычисления должны производиться с помощью точного уравнения состояния вырожденного Ферми-газа (параметрическое уравнение, выведенное в задаче 3 к § 58).

Вычисления производятся путём численного интегрирования уравнений центрально-симметрического статического гравитационного поля и приводят к следующим результатам³⁾.

1) Средняя плотность тела при этом равна $1,4 \cdot 10^{13} \text{ г/см}^3$, так что нейтронный газ действительно ещё можно считать нерелятивистским, и использование применяемых нами формул ещё законно.

2) В электронном же релятивистском газе кинетическая энергия частиц сравнима с энергией покоя электронов, но всё ещё мала по сравнению с энергией покоя ядер, составляющих основную массу вещества.

3) За подробностями вычислений отсылаем к оригинальной статье J. Oppenheimer, G. Volkoff, Phys. Rev. 55, 374, 1939.

Предельное значение массы равновесного нейтронного шара оказывается равным всего $M_{\max} = 0,76 \odot$, причём это значение достигается уже при конечном (равном $R_{\min} = 9,42$ км) его радиусе; на рис. 51 изображён график получающейся зависимости массы M от радиуса R . Устойчивые нейтронные сферы большей массы или меньшего радиуса, таким образом, не могут существовать ¹⁾.

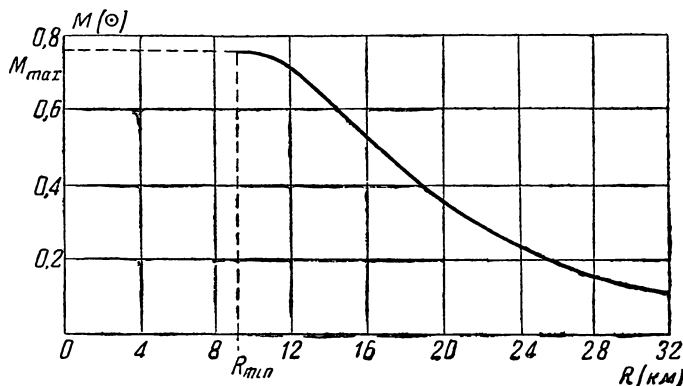


Рис. 51.

Возникает вопрос о поведении тела с массой, превышающей M_{\max} . Заранее ясно, что такое тело должно стремиться неограниченно сжиматься. Выяснение характера и хода такого сжатия требует исследования нестационарных решений уравнений гравитации. Такое исследование было произведено лишь для простейшего случая уравнения состояния $P=0$, т. е. для сферы, состоящей из сильно разреженного вещества; оно, вероятно, даёт правильное представление о характере процесса и для общего случая точного уравнения состояния. Отсылая за подробностями к оригинальной статье ²⁾, ограничимся здесь лишь некоторыми общими указаниями.

¹⁾ Под массой M мы понимаем здесь произведение $M = Nm_n$, где N — полное число нейтронов в сфере. Следует иметь в виду, что она не совпадает с гравитационной массой тела $M_{\text{гр}}$, определяющей его гравитационное поле; благодаря «гравитационному масс-дефекту» всегда $M_{\text{гр}} < M$. При $M = M_{\max}$ гравитационная масса $M_{\text{гр}} = 0,72 \odot$.

Точка окончания кривой рис. 51 при $R = R_{\min}$ есть в действительности точка максимума на кривой $M = M(R)$, получающейся путём интегрирования уравнений гравитации; эта кривая продолжается за точку максимума ещё до несколько меньшего радиуса, причём на этой части кривой M убывает с уменьшением R . Эта часть кривой, однако, не соответствует устойчивому равновесию сферы.

²⁾ J. Oppenheimer, H. Snyder, Phys. Rev. 56, 455, 1939.

С точки зрения удалённого наблюдателя (система отсчёта галилеева на бесконечности) сфера сжимается так, что её радиус асимптотически стремится к значению, равному её гравитационному радиусу ($2M_{\text{гр}}G/c^2$); скорость сжатия соответственно асимптотически приближается к нулю. С точки же зрения «местной» системы отсчёта вещество «падает» внутрь со скоростью, приближающейся к скорости света, причём оно достигает центра в течение конечного «собственного» времени.

Остаётся открытым вопрос о количественной стороне влияния отличного от нуля давления вещества на процесс сжатия и, в частности, о минимальном значении массы сферы, при котором такой процесс вообще становится возможным.

ГЛАВА XII

ФЛУКТУАЦИИ

§ 108. Распределение Гаусса

Уже много раз подчёркивалось, что физические величины, характеризующие находящееся в равновесии макроскопическое тело, практически всегда с очень большой точностью равны своим средним значениям. Однако, как они ни малы, но отклонения от средних значений всё же происходят (величины, как говорят, флуктуируют), и возникает вопрос о нахождении распределения вероятностей этих отклонений.

Рассмотрим какую-либо замкнутую систему, и пусть f есть некоторая физическая величина, характеризующая систему в целом или какую-либо её часть (в первом случае это, конечно, не должна быть величина, остающаяся для замкнутой системы строго постоянной, как, например, её энергия).

Мы будем считать, что величина f такова, что заданием её значения (заметно отличающегося от \bar{f}) могло бы характеризоваться какое-либо состояние неполного равновесия. Другими словами, время релаксации для этой величины должно быть велико по сравнению со временами релаксации других процессов приближения к равновесию, возможных в рассматриваемой системе. Этому условию удовлетворяет большинство представляющих физический интерес величин, относящихся к любым не слишком малым частям системы. Флуктуации таких величин мы будем называть *термодинамическими*; в дальнейшем мы будем рассматривать в основном только такие флуктуации.

Вводя в § 7 понятие энтропии, мы подчёркивали, что эта величина по самому существу своему определена лишь по отношению к конечным, не слишком малым, интервалам времени, и во всяком случае нельзя говорить о её мгновенных значениях. Поэтому нельзя строго говорить и о ходе изменения энтропии равновесного тела при непрерывно происходящих в нём флуктуациях.

При изучении флуктуаций оказывается, однако, весьма рациональным ввести следующее чисто формальное понятие об «изменениях энтропии». Пусть $S(f)$ есть энтропия тела, находящегося в состоянии неполного равновесия, характеризующегося заданным значением

величины f ; последнее, конечно, не должно быть слишком близким к среднему значению \bar{f} в полном равновесии, иными словами, разность $f - \bar{f}$ должна лежать за пределами средней флуктуации. Это определение не вполне однозначно, так как при заданном f возможны ещё самые различные неполные равновесия. Точная формулировка заключается в том, что надо рассматривать наиболее полное возможное при заданном значении f статистическое равновесие.

Таким образом, функция $S(f)$ имеет буквальный смысл энтропии лишь при не слишком малых значениях разности $f - \bar{f}$. Мы, однако, будем чисто формальным образом рассматривать определённую таким образом функцию $S(f)$ и при флуктуационных отклонениях f от \bar{f} .

Ниже нам будет удобнее вместо самой величины f ввести разность $x = f - \bar{f}$. Соответственно и S будет выражено в виде функции от x :

$$S = S(x).$$

В § 7 были проведены рассуждения, показавшие, что если рассматривать формальным образом энтропию системы как функцию от точных значений энергий подсистем, то функция $e^{S/k}$ будет давать распределение вероятностей для этих энергий (формула (7,17)). Легко, однако, заметить, что в этих рассуждениях по существу не были использованы какие-либо специфические свойства энергии. Поэтому в точности аналогичные рассуждения, использующие функцию $S(x)$, приведут к результату, что вероятность величине x иметь значение в интервале между x и $x + dx$ пропорциональна $e^{S(x)/k}$. Обозначив вероятность посредством $w(x) dx$, будем иметь:

$$w(x) dx = \text{const} e^{\frac{S(x)}{k}} dx. \quad (108,1)$$

Прежде чем приступить к исследованию этой формулы, остановимся на вопросе о пределах применимости всего излагаемого способа рассмотрения флуктуаций, устанавливаемых квантовыми эффектами. Сформулированное в начале параграфа условие термодинамичности флуктуаций имеет, можно сказать, классический характер; оно должно быть дополнено условием, обеспечивающим возможность пренебрежения чисто квантовыми эффектами.

Как известно из квантовой механики, между квантовыми неопределённостями энергии и какой-либо величины x в квазиклассическом случае имеет место соотношение

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x},$$

где \dot{x} есть классическая скорость изменения величины x ¹⁾.

1) См. «Квантовая механика», часть 1, § 14, формула (14,11).

Пусть τ есть время, характеризующее скорость изменения интересующей нас величины x , которая имеет неравновесное значение¹⁾; тогда $\dot{x} \sim x/\tau$, так что

$$\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}.$$

Ясно, что говорить об определённом значении величины x можно лишь при условии малости её квантовой неопределённости: $\Delta x \ll x$, отсюда

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau}.$$

Таким образом, квантовая неопределённость энергии должна быть велика по сравнению с \hbar/τ . Энтропия же системы будет при этом иметь неопределённость

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}.$$

Для того чтобы формула (108,1) имела реальный смысл, необходимо, очевидно, чтобы неточность энтропии была мала по сравнению с k : $\Delta S \ll k$, отсюда

$$kT \gg \frac{\hbar}{\tau}, \quad \tau \gg \frac{\hbar}{kT}. \quad (108,2)$$

Это и есть искомое условие. При слишком низких температурах или при слишком быстром изменении величины x (слишком малом τ) флуктуации нельзя рассматривать термодинамически, и на первый план выступают чисто квантовые флуктуации.

Вернёмся к формуле (108,1). Энтропия S имеет максимум при $x = \bar{x} = 0$. Поэтому

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} < 0.$$

Величина x при флуктуациях очень мала. Разлагая $S(x)$ в ряд по степеням x и ограничиваясь членом второго порядка, получим:

$$S(x) = S(0) - \frac{\lambda}{2} x^2,$$

где λ — положительная постоянная. Подставляя в (108,1), получим распределение вероятностей в виде

$$w(x) dx = A e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} dx.$$

1) Время τ может не совпадать со временем релаксации для установления равновесия по величине x , а быть меньше него, если величина x приближается к \bar{x} , испытывая в то же время колебания. Так, если речь идёт об изменении давления в небольшом участке тела (с линейными размерами $\sim a$), то τ будет порядка величины периода звуковых колебаний с длиной волны $\lambda \sim a$, т. е. $\tau \sim a/c$, где c — скорость звука.

Нормировочная постоянная A определяется условием

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} dx = 1.$$

Хотя мы здесь использовали выражение для $w(x)$, относящееся к малым x , но ввиду быстрого убывания подинтегральной функции с увеличением $|x|$ область интегрирования можно распространить на все значения от $-\infty$ до $+\infty$. Производя интегрирование, получим $A = \sqrt{\lambda/2\pi}$.

Таким образом, распределение вероятностей для различных значений флуктуации x определяется формулой

$$w(x) dx = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} dx. \quad (108,3)$$

Распределение такого вида называется *распределением Гаусса*. Оно имеет максимум при $x=0$ и быстро спадает с увеличением $|x|$ симметрично в обе стороны.

Средний квадрат флуктуации равен

$$\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} dx = \frac{1}{\lambda}.$$

Таким образом $\lambda = 1/\overline{x^2}$, и мы можем написать распределение Гаусса в виде

$$w(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{x^2}}} e^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}} dx. \quad (108,4)$$

Как и следовало, $w(x)$ имеет тем более острый максимум, чем меньше $\overline{x^2}$.

Зная средний квадрат $\overline{x^2}$, можно найти аналогичную величину для любой функции $\varphi(x)$. Имеем ввиду малости x :

$$\Delta\varphi = \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0} x,$$

откуда

$$\overline{(\Delta\varphi)^2} = \left(\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0} \right)^2 \overline{x^2}. \quad (108,5)$$

§ 109. Распределение Гаусса для нескольких величин

В предыдущем параграфе мы рассматривали вероятность отклонения какой-либо одной термодинамической величины от её среднего значения, не интересуясь при этом значениями других величин, т. е. считая значения последних произвольными. Аналогичным образом можно определить вероятность одновременного отклонения ряда термодинамических величин от своих средних значений; эти отклонения мы обозначим посредством x_1, x_2, \dots, x_n .

Вводим энтропию $S(x_1, \dots, x_n)$ как функцию рассматриваемых величин x_1, x_2, \dots, x_n и для распределения вероятностей имеем аналогично формуле (108,1) выражение

$$w dx_1 \dots dx_n = \text{const } e^{\frac{S}{k}} dx_1 \dots dx_n. \quad (109,1)$$

Разлагаем S по степеням x_i ; с точностью до членов второго порядка разность $S - S_0$ представится в виде существенно отрицательной квадратичной формы

$$\frac{1}{k} (S - S_0) = -\frac{1}{2} \sum_{i, k=1}^n \lambda_{ik} x_i x_k$$

(очевидно, что $\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$). Ниже в этом параграфе мы будем опускать знаки суммирования и по дважды повторяющимся индексам везде подразумеваем суммирование (по всем значениям от 1 до n). Таким образом, пишем:

$$\frac{1}{k} (S - S_0) = -\frac{1}{2} \lambda_{ik} x_i x_k. \quad (109,2)$$

Подставляя это выражение в (109,1), находим для искомого распределения вероятностей формулу

$$w = A e^{-\frac{1}{2} \lambda_{ik} x_i x_k}.$$

Постоянная A определяется условием нормировки

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \lambda_{ik} x_i x_k} dx_1 \dots dx_n = 1.$$

Здесь по тем же причинам, что и в § 108, интегрирование по всем x_i можно производить в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Для вычисления этого интеграла поступим следующим образом. Произведём над величинами x_1, x_2, \dots, x_n линейное преобразование

$$x_i = a_{ik} x'_k, \quad (109,3)$$

которое превращает квадратичную форму $\lambda_{ik}x_i x_k$ в сумму квадратов $x_i'^2$. Для того чтобы было

$$\lambda_{ik}x_i x_k = x_i'^2$$

или, как можно ещё написать,

$$\lambda_{ik}x_i x_k = x_i' x_k' \delta_{ik}$$

(где δ_{ik} равно нулю при $i \neq k$ и равно единице при $i = k$), надо, чтобы коэффициенты a_{ik} преобразования удовлетворяли соотношениям

$$\lambda_{ik} a_{il} a_{km} = \delta_{im},$$

в чём нетрудно убедиться, подставляя (109,3) в $\lambda_{ik}x_i x_k$. Определитель, составленный из сумм $a_{il}b_{lk}$, равен, как известно, произведению определителей $|a_{ik}|$ и $|b_{ik}|$ и аналогично для большего числа определителей. Так как определитель $|\delta_{ik}| = 1$, то из написанного выше соотношения между λ_{ik} и коэффициентами преобразования (109,3) следует, что

$$\lambda a^2 = 1, \quad (109,4)$$

где λ и a обозначают определители $|\lambda_{ik}|$ и $|a_{ik}|$.

Производя преобразование в нормировочном интеграле, находим:

$$Aa \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}ax_i'^2} dx_1' \dots dx_n' = 1,$$

так как якобиан $\frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(x_1', \dots, x_n')} = a$. Этот интеграл распадается теперь на произведение n интегралов, вычисляя которые и учитывая соотношение (109,4), получаем:

$$A = (2\pi)^{-n/2} \sqrt{\lambda}.$$

Таким образом, находим окончательно распределение Гаусса для нескольких величин в виде

$$w = \frac{\sqrt{\lambda}}{(2\pi)^{n/2}} e^{-\frac{1}{2}\lambda_{ik}x_i x_k}. \quad (109,5)$$

Введём величины

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = k\lambda_{ik}x_k \quad (109,6)$$

и определим средние значения произведений $x_i X_k$:

$$\overline{x_i X_k} = k \frac{\sqrt{\lambda}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i \lambda_{ki} x_l \cdot e^{-\frac{1}{2}\lambda_{ik}x_i x_k} dx_1 \dots dx_n.$$

Для вычисления интеграла допустим на минуту, что средние значения $\overline{x_i}$ равны не нулю, а некоторым конечным x_{i0} . Тогда в (109,5)

надо писать $x_i - x_{i0}$ вместо x_i , и согласно определению средних значений получим:

$$\overline{x_i} = \frac{\sqrt{\lambda}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i e^{-\frac{1}{2} \lambda_{ik} (x_i - x_{i0}) (x_k - x_{k0})} dx_1 \dots dx_n = x_{i0}.$$

Дифференцируя это равенство по x_{k0} и полагая затем снова все x_{i0}, \dots, x_{n0} равными нулю, получим справа δ_{ik} , а слева — как раз нужный нам интеграл.

Таким образом, получаем:

$$\overline{x_i X_k} = k \delta_{ik}. \quad (109,7)$$

Подставляя сюда (109,6) (и меняя для удобства обозначение индексов), находим:

$$\lambda_{ml} \overline{x_l X_k} = \delta_{mk}.$$

Умножим обе части этого равенства на λ_{im}^{-1} (т. е. на компоненту матрицы, обратной λ_{im}) и просуммируем по индексу m :

$$\lambda_{im}^{-1} \lambda_{ml} \overline{x_l X_k} = \lambda_{im}^{-1} \delta_{mk} = \lambda_{ik}^{-1}.$$

Но по определению обратной матрицы $\lambda_{im}^{-1} \lambda_{ml} = \delta_{il}$, так что мы получаем 1):

$$\overline{x_i X_k} = \lambda_{ik}^{-1}. \quad (109,8)$$

Наконец, определим ещё $\overline{X_i X_k}$. Имеем согласно (109,6) и (109,7) $\overline{X_i X_k} = k \lambda_{il} \overline{x_l X_k} = k^2 \lambda_{il} \delta_{lk}$, откуда

$$\overline{X_i X_k} = k^2 \lambda_{ik}. \quad (109,9)$$

Легко определить также среднюю квадратичную флуктуацию любой функции $f(x_1, \dots, x_n)$ от величин x_1, x_2, \dots, x_n . Поскольку отклонения от средних значений малы, то $\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i$. Здесь под $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ понимаются значения производных при $x_1 = 0, \dots, x_n = 0$. Отсюда

$$(\Delta f)^2 = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} \overline{x_i X_k}$$

или, подставляя (109,8):

$$(\Delta f)^2 = \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} \lambda_{ik}^{-1}. \quad (109,10)$$

1) Величину

$$\frac{\overline{x_i X_k}}{(\overline{x_i^2 X_k^2})^{1/2}}$$

называют *корреляцией* величин x_i и x_k ,

Если флуктуации каких-либо двух величин x_i (назовем их x_1 и x_2) статистически независимы, то среднее значение $x_1 x_2$ равно произведению средних значений x_1 и x_2 , и поскольку каждое из последних равно нулю, то обращается в нуль и $x_1 x_2$; по (109,8) это означает, что $\lambda_{12}^{-1} = 0$. Легко видеть, что при гауссовом распределении вероятностей справедлива и обратная теорема: если $x_1 x_2 = 0$ (т. е. $\lambda_{12}^{-1} = 0$), то флуктуации величин x_1 и x_2 статистически независимы.

Действительно, распределение вероятностей w_{12} для величин x_1 и x_2 получается интегрированием распределения (109,5) по всем остальным x_i ; при этом получится выражение вида

$$w_{12} = \text{const} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \lambda'_{11} x_1^2 - \lambda'_{12} x_1 x_2 - \frac{1}{2} \lambda'_{22} x_2^2 \right\}$$

(в котором коэффициенты λ'_{ik} , вообще говоря, отличны от соответствующих компонент λ_{ik}). Применив к этому распределению формулу (109,8), найдём, что $x_1 x_2 = \lambda'_{12}^{-1}$. Если $x_1 x_2 = 0$, то $\lambda'_{12}^{-1} = 0$. Но для матрицы второго ранга обращение в нуль компоненты λ'_{12}^{-1} обратной матрицы означает равенство нулю также компоненты λ'_{12} прямой матрицы¹⁾. В результате w_{12} распадается на произведение двух независимых гауссовых распределений для величин x_1 и x_2 , что и означает их статистическую независимость.

§ 110. Флуктуации основных термодинамических величин

Мы займёмся теперь вычислением средних квадратов флуктуаций основных термодинамических величин, относящихся к выделенной в теле какой-либо малой его части. Эта малая часть должна, разумеется, содержать ещё достаточно много частиц. Однако при очень низких температурах это условие может оказаться более слабым, чем условие (108,2), обеспечивающее предполагаемое отсутствие квантовых флуктуаций; в этом случае минимальные допустимые размеры участков тела будут определяться именно последним условием²⁾. Во избежание недоразумений следует подчеркнуть, что вопрос о степени существенности квантовых флуктуаций не имеет никакого

1) Для матрицы второго ранга имеем:

$$\lambda_{12}^{-1} = \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{12}^2 - \lambda_{11} \lambda_{22}}.$$

2) Так для флуктуаций давления условие $\tau \gg h/kT$ с $\tau \sim a/c$ (см. сноску на стр. 357) даёт:

$$a \gg \frac{hc}{kT}.$$

отношения к вопросу о влиянии квантовых эффектов на термодинамические величины (уравнение состояния) вещества; флуктуации могут быть чисто термодинамическими, и в то же время уравнение состояния тела может определяться квантовомеханическими формулами.

Для таких величин, как энергия, объём и т. п., имеющих наряду с термодинамическим также и чисто механический смысл, понятие флуктуаций само собой очевидно. Оно нуждается, однако, в уточнении для таких величин, как энтропия и температура, определение которых неизбежно связано с рассмотрением тела в течение конечных интервалов времени. Пусть, например, $S(E, V)$ есть равновесная энтропия тела как функция его (средних) энергии и объёма. Мы будем понимать под флуктуацией энтропии изменение функции $S(E, V)$, рассматриваемой формально как функция от точных (флуктуирующих) значений энергии и объёма.

Как мы видели в предыдущих параграфах, вероятность w флуктуации пропорциональна $e^{S_{fl}/k}$, где S_{fl} — полная энтропия замкнутой системы, т. е. всего тела в целом. С тем же успехом можно написать, что w пропорциональна

$$w \propto e^{\frac{\Delta S_{fl}}{k}},$$

где ΔS_{fl} — изменение энтропии при флуктуации. Согласно формулам (20,8) имеем: $\Delta S_{fl} = -R_{\min}/T_0$, где R_{\min} — минимальная работа, необходимая для того, чтобы обратимым образом произвести заданное изменение термодинамических величин данной малой части тела (по отношению к которой остальные части тела играют роль «среды»). Таким образом,

$$w \propto e^{\frac{-R_{\min}}{kT_0}}. \quad (110,1)$$

Подставим сюда для R_{\min} выражение

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V,$$

где ΔE , ΔS , ΔV — изменения энергии, энтропии и объёма данной малой части тела при флуктуации, а T_0 и P_0 — температура и давление «среды», т. е. равновесные (средние) значения температуры и давления тела. Ниже мы будем опускать индексы нуль у всех величин, стоящих в качестве коэффициентов перед флуктуациями; везде подразумеваются их равновесные значения. Таким образом, имеем:

$$w \propto e^{\frac{\Delta E - T \Delta S + P \Delta V}{kT}}. \quad (110,2)$$

Заметим, что в таком виде эта формула применима к любым флуктуациям — как небольшим, так и значительным; под значительными здесь подразумеваются такие флуктуации, при которых, например, ΔE сравнимо с энергией самой малой части тела, но, конечно, по-

прежнему мало по сравнению с энергией тела в целом. В применении к малым флуктуациям (какими они, вообще говоря, и являются) формула (110,2) даёт следующее.

Разлагая ΔE в ряд, получим (ср. § 21):

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right].$$

Как легко убедиться, это выражение можно написать в виде

$$\frac{1}{2} \left[\Delta S \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right] = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V).$$

Таким образом, мы получаем вероятность (110,2) флуктуации в виде

$$w \propto e^{\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}}. \quad (110,3)$$

Из этой общей формулы можно найти флуктуации различных термодинамических величин. Выберем сначала в качестве независимых переменных V и T . Тогда

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V, \quad \Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V.$$

Первое из этих равенств можно написать в виде $\Delta S = \frac{C_v}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V$ (см. (16,3)). Подставляя эти выражения в показатель формулы (110,3), найдём, что члены с $\Delta V \Delta T$ сокращаются и остаётся:

$$w \propto \exp \left\{ -\frac{C_v}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\}. \quad (110,4)$$

Это выражение распадается на два множителя, зависящих только от ΔT или ΔV . Другими словами, флуктуации температуры и объёма статистически независимы, а потому

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0. \quad (110,5)$$

Сравнивая поочерёдно каждый из двух множителей, на которые распадается (110,4), с общей формулой (108,4) распределения Гаусса, найдём следующие выражения для средних квадратов флуктуаций температуры и объёма:

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_v}, \quad (110,6)$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (110,7)$$

Положительность этих величин обеспечивается термодинамическими неравенствами $C_v > 0$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$.

Выберем теперь в качестве независимых переменных в (110,3) 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 согласно формуле $dW = T dS + V dP$ имеем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

и поэтому

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S.$$

Согласно же формуле $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ имеем:

$$\Delta T = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P.$$

Подставляя ΔV и ΔT в (110,3), находим:

$$\omega \propto \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2kC_p} (\Delta S)^2 \right\}. \quad (110,8)$$

Как и (110,4), это выражение распадается на множители, зависящие соответственно от ΔP и ΔS . Другими словами, флуктуации энтропии и давления статистически независимы¹⁾ и потому

$$\overline{\Delta S \Delta P} = 0. \quad (110,9)$$

Для средних квадратов флуктуаций энтропии и давления находим:

$$\overline{(\Delta S)^2} = kC_p, \quad (110,10)$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \quad (110,11)$$

Из полученных формул видно, что средние квадраты флуктуаций аддитивных термодинамических величин — объема и энтропии — пропорциональны размерам (объёму) тех частей тела, к которым они относятся. Соответственно, средняя квадратичная флуктуация этих величин пропорциональна квадратному корню из объёма, а относительная флуктуация — обратно пропорциональна этому корню; это находится в полном соответствии с общими утверждениями, сделан-

¹⁾ Статистическая независимость пар величин T , V и S , P очевидна заранее из следующих соображений. Если выбрать в качестве величин x_i (в формулах § 109) $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, то соответствующими им X_i будут (см. § 22): $X_1 = \frac{\Delta T}{T}$, $X_2 = -\frac{\Delta P}{T}$. Но $\overline{x_i x_k} = 0$ при $i \neq k$ (согласно общей формуле (109,7)), откуда и следуют (110,5) и (110,9).

ными в § 2 (формула (2,5)). Для таких же величин, как температура и давление, обратно пропорциональны корню из объема уже сами их средние квадратичные флуктуации (средние квадраты флуктуаций этих величин обратно пропорциональны объему).

Формула (110,7) определяет флуктуацию объема некоторой части тела, содержащей определенное число N частиц. Деля обе стороны равенства на N^2 , находим флуктуацию объема, приходящегося на одну частицу:

$$\left(\Delta \frac{V}{N}\right)^2 = -\frac{kT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (110,12)$$

Эта флуктуация, очевидно, не может зависеть от того, рассматриваем ли мы флуктуацию в постоянном объеме или для постоянного числа частиц. Поэтому из (110,12) можно найти флуктуацию числа частиц, находящихся в определенном выделенном в теле объеме. Поскольку при этом V есть заданная величина, то надо положить:

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N.$$

Подставляя это в (110,12), находим:

$$\overline{(\Delta N)^2} = -\frac{kTN^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (110,13)$$

Для некоторых вычислений удобно представить эту формулу в ином виде. Замечая, что производная $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ подразумевается взятой при постоянном N , пишем:

$$-\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, N} = N \left(\frac{\partial N}{\partial P V}\right)_{T, N}.$$

Но число частиц N как функция от P , T , V в силу соображений однородности должно иметь вид $N = Vf(P, T)$ (ср. § 24); другими словами, N/V есть функция только от P и T , и потому безразлично, производится ли дифференцирование N/V при постоянном N или V , так что можно написать:

$$\begin{aligned} N \left(\frac{\partial N}{\partial P V}\right)_{T, N} &= N \left(\frac{\partial N}{\partial P V}\right)_{T, V} = \frac{N}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T, V} = \\ &= \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T, V} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V} \end{aligned}$$

(мы воспользовались равенством $\frac{N}{V} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T, V}$, следующим из термодинамического тождества (24,14) $d\Omega = -V dP = -S dT - N d\mu$).

Таким образом, получаем следующую формулу для флуктуации числа частиц ¹⁾:

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \quad (110,14)$$

Наряду с рассмотренными термодинамическими величинами, тело характеризуется также импульсом \mathbf{P} своего макроскопического движения относительно среды. В состоянии равновесия никакого макроскопического движения нет, т. е. $\mathbf{P} = 0$. Движение, однако, может появиться в результате флуктуации; определим вероятность такой флуктуации. Минимальная работа R_{\min} в этом случае равна просто кинетической энергии тела:

$$R_{\min} = \frac{P^2}{2M} = \frac{Mv^2}{2},$$

где M — его масса, $v = \mathbf{P}/M$ — скорость макроскопического движения. Таким образом, имеем для искомой вероятности:

$$\omega \propto e^{-\frac{Mv^2}{2kT}}. \quad (110,15)$$

Отметим, что флуктуации скорости статистически независимы от флуктуаций других термодинамических величин. Средний квадрат флуктуации каждой из декартовых компонент скорости равен

$$\overline{(\Delta v_x)^2} = \frac{kT}{M}; \quad (110,16)$$

он обратно пропорционален массе тела.

Из выведенных формул видно, что средние квадраты флуктуаций таких величин, как энергия, объём, давление, скорость, обращаются

¹⁾ Эту формулу можно легко получить и непосредственно из распределения Гиббса. Согласно определению средних значений имеем:

$$\bar{N} = e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_N N e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_n N}{kT}}.$$

Продифференцировав это выражение по μ (при постоянных V и T), получим:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} e^{\frac{\Omega}{kT}} \sum_N \left(N^2 + N \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_n N}{kT}} = \frac{1}{kT} \left(\overline{N^2} + \bar{N} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right).$$

Но $\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\bar{N}$, так что

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} (\overline{N^2} - \bar{N}^2) = \frac{1}{kT} \overline{(\Delta N)^2},$$

откуда и получается формула (110,14).

Исходя из распределения Гиббса, можно было бы получить выражения и для флуктуаций других термодинамических величин.

при абсолютном нуле в нуль (пропорционально первой степени температуры). Это является общим свойством всех термодинамических величин, имеющих также и чисто механический смысл, но, вообще говоря, не относится к таким чисто термодинамическим величинам, как энтропия и температура.

Формула (110,6) для флуктуаций температуры может быть истолкована ещё и с другой точки зрения. Как мы знаем, понятие температуры может быть введено через посредство распределения Гиббса; при этом температура рассматривается как параметр, определяющий это распределение. В применении к изолированному телу распределение Гиббса полностью описывает его статистические свойства с той лишь неточностью, что оно даёт весьма малые, но всё же отличные от нуля флуктуации полной энергии тела, которых в действительности не должно быть (см. стр. 99). Напротив, если считать энергию величиной заданной, то нельзя приписывать телу вполне определённую температуру, и надо считать, что последняя испытывает флуктуации, определяющиеся формулой (110,6), в которой C_v будет теплоёмкостью тела в целом. Эта величина, очевидно, характеризует точность, с которой может быть дано определение температуры изолированного тела.

З а д а ч и

1. Найти средний квадрат флуктуации энергии (пользуясь в качестве независимых переменных V и T).

Решение. Имеем:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] \Delta V + C_v \Delta T.$$

Возводя в квадрат и усредняя, получим:

$$\overline{(\Delta E)^2} = - \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right]^2 kT \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + C_v kT^2.$$

2. Найти $\overline{(\Delta W)^2}$ (пользуясь переменными P и S).

Решение.

$$\overline{(\Delta W)^2} = - kTV^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + kT^2 C_p.$$

3. Найти $\overline{\Delta T \Delta P}$ (пользуясь переменными V и T).

Решение.

$$\overline{\Delta T \Delta P} = \frac{kT^2}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

4. Найти $\overline{\Delta V \Delta P}$ (пользуясь переменными V , T).

Решение.

$$\overline{\Delta V \Delta P} = - kT.$$

5. Найти $\overline{\Delta S \Delta V}$ (пользуясь переменными V , T).

Решение.

$$\overline{\Delta S \Delta V} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P kT.$$

6. Найти $\overline{\Delta S \Delta T}$ (пользуясь переменными V, T).

Решение.

$$\overline{\Delta S \Delta T} = kT.$$

7. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения вертикально висящего математического маятника.

Решение. Пусть l — длина маятника, m — его масса, φ — угол отклонения от вертикали. Работа R_{\min} в данном случае есть просто механическая работа против силы тяжести при отклонении маятника; для малых φ $R_{\min} = \frac{1}{2} mg \cdot l \varphi^2$. Отсюда

$$\overline{\varphi^2} = \frac{kT}{mgl}.$$

8. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения точек натянутой струны.

Решение. Пусть l — длина струны, F — сила её натяжения. Рассмотрим точку, находящуюся на расстоянии x от одного из концов струны, и пусть y — её поперечное смещение. Для определения $\overline{y^2}$ мы должны рассмотреть равновесную форму струны при заданном смещении y точки x ; она состоит из двух прямых отрезков, проведённых из точек закрепления струны в точку x, y . Работа, затрачиваемая при такой деформации струны, равна

$$R_{\min} = F(\sqrt{x^2 + y^2} - x) + F[\sqrt{(l-x)^2 + y^2} - (l-x)] \cong \frac{Fy^2}{2} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{l-x} \right).$$

Отсюда находим для среднего квадрата:

$$\overline{y^2} = \frac{kT}{Fl} x(l-x).$$

9. Определить среднее значение произведения флуктуационных смещений двух различных точек струны.

Решение. Пусть y_1, y_2 — поперечные смещения точек, находящихся на расстояниях x_1, x_2 от одного из концов струны (причём $x_2 > x_1$). Равновесная форма при заданных y_1 и y_2 составляется из трёх прямых отрезков, и работа

$$R_{\min} = \frac{F}{2} \left(y_1^2 \frac{x_2}{x_1(x_2 - x_1)} + y_2^2 \frac{l - x_1}{(l - x_2)(x_2 - x_1)} - 2y_1 y_2 \frac{1}{(x_2 - x_1)} \right).$$

По формуле (109,8) найдём:

$$\overline{y_1 y_2} = \frac{kT}{Fl} x_1(l - x_2).$$

§ 111. Флуктуации в идеальном газе

Средний квадрат флуктуации числа частиц обычного идеального газа, находящихся в некотором выделенном в газе относительно малом объёме, мы найдём, подставив в формулу (110,13) $V = NkT/P$. Это даёт следующий простой результат:

$$\overline{(\Delta N)^2} = N. \quad (111,1)$$

Относительная флуктуация числа частиц равна, следовательно, просто обратному квадратному корню из среднего числа частиц:

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Для того чтобы вычислить флуктуацию числа частиц в идеальном газе Бозе или Ферми, следует воспользоваться формулой (110,14), подставив в неё выражение (55,5) для N как функции от μ , T , V , получаемое интегрированием соответствующей функции распределения. Мы не станем выписывать здесь получающиеся таким способом довольно громоздкие выражения. Отметим лишь следующее обстоятельство. Мы видели, что у Бозе-газа при температурах $T < T_0$ (см. § 59) давление не зависит от объёма; другими словами, его сжимаемость обращается в бесконечность. Согласно формуле (110,13) отсюда следовало бы, что флуктуации числа частиц тоже становятся бесконечными. Это означает, что при вычислении флуктуаций в газе, подчиняющемся статистике Бозе, при низких температурах нельзя пренебрегать взаимодействием его частиц, сколь бы слабым оно ни было; учёт этого взаимодействия, которое должно существовать во всяком реальном газе, привёл бы к конечным флуктуациям.

Далее рассмотрим флуктуации в распределении частиц газа по различным квантовым состояниям. Введём снова в рассмотрение квантовые состояния частиц (включая в это понятие также и различные состояния их поступательного движения) и пусть n_k — числа их заполнения.

Рассмотрим совокупность n_k частиц, находящихся в k -м квантовом состоянии; ввиду полной статистической независимости этой системы частиц от остальных частиц газа (ср. § 37) мы можем применить к ней формулу (110,14):

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = kT \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu}. \quad (111,2)$$

В применении к Ферми-газу надо подставить сюда

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/kT} + 1}.$$

Произведя дифференцирование, найдём:

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \frac{e^{(\epsilon_k - \mu)/kT}}{(e^{(\epsilon_k - \mu)/kT} + 1)^2} = \bar{n}_k (1 - \bar{n}_k). \quad (111,3)$$

Аналогичным образом найдём для Бозе-газа:

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \frac{e^{(\epsilon_k - \mu)/kT}}{(e^{(\epsilon_k - \mu)/kT} - 1)^2} = \bar{n}_k (1 + \bar{n}_k). \quad (111,4)$$

Для больцмановского газа при подстановке $\bar{n}_k = e^{(\mu - \epsilon_k)/kT}$ получается, естественно, формула

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \bar{n}_k, \quad (111,5)$$

в которую переходят и (111,3) и (111,4) при $\bar{n}_k \ll 1$.

Просуммируем формулу (111,3) или (111,4) по группе из G_j близких друг к другу состояний, содержащих всего $N_j = \sum n_k$ частиц. В силу упомянутой уже статистической независимости флуктуаций различных n_k получим:

$$\overline{(\Delta N_j)^2} = G_j \bar{n}_j (1 \mp \bar{n}_j) = \bar{N}_j \left(1 \mp \frac{\bar{N}_j}{G_j}\right), \quad (111,6)$$

где \bar{n}_j — общее значение близких друг к другу \bar{n}_k , а $\bar{N}_j = \bar{n}_j G_j$.

Полученные формулы можно применить, в частности, к чёрному излучению (равновесный Бозе-газ фотонов), для чего надо положить в (111,4) $\mu = 0$. Рассмотрим совокупность квантовых состояний фотонов (в объёме V) с близкими значениями частот, лежащими в малом интервале $\Delta\omega_j$; число таких состояний равно

$$G_j = \frac{V\omega_j^3 \Delta\omega_j}{\pi^2 c^3}$$

(см. (60,3)). Общая энергия квантов в этом интервале частот есть $E_{\Delta\omega_j} = N_j \hbar\omega_j$. Умножив формулу (111,6) на $(\hbar\omega_j)^2$, найдём следующее выражение для флуктуации энергии $E_{\Delta\omega}$ чёрного излучения в заданном интервале частот $\Delta\omega$ (индекс j опускаем):

$$\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2} = \hbar\omega \cdot E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3 (E_{\Delta\omega})^2}{V\omega^3 \Delta\omega}. \quad (111,7)$$

З а д а ч а

Определить $\overline{(\Delta N)^2}$ для электронного газа при температурах, малых по сравнению с температурой вырождения.

Решение. При вычислении $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V}$ можно пользоваться выражением (56,3) для μ при абсолютном нуле. Простое вычисление даёт:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{3^{1/2} m k T}{\pi^{4/3} \hbar^2} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/2} V.$$

§ 112. Формула Пуассона

Зная средний квадрат флуктуации числа частиц в заданном объёме газа (111,1), мы можем написать соответствующее гауссово распределение вероятностей флуктуаций этого числа:

$$\omega(N) dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \exp\left\{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}}\right\} \cdot dN. \quad (112,1)$$

Эта формула, однако, применима лишь для малых флуктуаций — отклонение $N - \bar{N}$ должно быть малым по сравнению с самим числом \bar{N} .

Если выделенный в газе объём V достаточно мал, то число частиц в нём невелико, и представляет интерес рассмотрение также и больших флуктуаций, при которых $N - \bar{N}$ становится сравнимым с \bar{N} . Заметим, что этот вопрос имеет смысл лишь в применении к бозе-мановскому газу, так как в газах Ферми или Бозе вероятность таких флуктуаций может стать заметной лишь в настолько малых объёмах, что существенными становятся квантовые флуктуации.

Решение поставленного вопроса проще всего получить следующим образом. Пусть V_0 и N_0 — полный объём газа и число частиц в нём, а V — малая по сравнению с V_0 часть объёма. В силу однородности газа очевидно, что вероятность некоторой определённой частице находиться в объёме V равна просто отношению V/V_0 , а вероятность одновременного нахождения в нём N определённых частиц равна $(V/V_0)^N$. Аналогично вероятность частице не находиться в объёме V равна $\frac{V_0 - V}{V_0}$, а такая же вероятность одновременно для $N_0 - N$ определённых частиц есть $\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^{N_0 - N}$. Поэтому вероятность w_N того, что в объёме V будет находиться всего N каких-либо молекул, даётся выражением

$$w_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N}, \quad (112,2)$$

где введён множитель, определяющий число возможных способов выбора N из N_0 частиц.

В интересующем нас случае $V \ll V_0$, а число N хотя и может значительно отличаться от своего среднего значения \bar{N} , но, разумеется, предполагается малым по сравнению с полным числом N_0 частиц в газе. Тогда можно положить $N_0! \cong (N_0 - N)! N_0^N$ и пренебречь N в показателе степени, так что получается:

$$w_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{N_0 V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

Но $N_0 V/V_0$ есть не что иное, как среднее значение \bar{N} числа частиц в объёме V . Поэтому имеем:

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

Наконец, имея в виду известную формулу

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = e^{-x},$$

заменяем $(1 - \frac{\bar{N}}{N_0})^{N_0}$ с большим N_0 на $e^{-\bar{N}}$ и получаем окончательно искомое распределение вероятностей в виде ¹⁾

$$\omega_N = \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}}}{N!}. \quad (112,3)$$

Это — так называемая *формула Пуассона*. Легко убедиться в том, что она удовлетворяет условию нормировки $\sum_{N=0}^{\infty} \omega_N = 1$.

Вычислим с помощью этого распределения средний квадрат флуктуации числа частиц. Пишем:

$$\begin{aligned} \bar{N}^2 &= \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \omega_N = e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N N}{(N-1)!} = \\ &= e^{-\bar{N}} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-1)!} = \bar{N}^2 + \bar{N}. \end{aligned}$$

Отсюда находим для искомой флуктуации прежнее значение:

$$(\overline{\Delta N})^2 = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 = \bar{N}. \quad (112,4)$$

Таким образом, средний квадрат флуктуации числа частиц равен \bar{N} не только при больших, но и вообще при любых значениях \bar{N} .

Отметим, что формула (112,3) может быть получена и непосредственно из распределения Гиббса. Согласно последнему распределению N частиц газа, рассматриваемых одновременно, по различным квантовым состояниям определяется выражением

$$\exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - \sum \epsilon_k}{kT} \right\},$$

где $\sum \epsilon_k$ есть сумма энергий отдельных частиц. Для получения искомой вероятности ω_N надо просуммировать это выражение по всем состояниям частиц, «приходящимся» на заданный объем V . Производя

¹⁾ Для малых флуктуаций ($|N - \bar{N}| \ll \bar{N}$, \bar{N} велико) эта формула переходит, естественно, в формулу (112,1). В этом легко убедиться, воспользовавшись асимптотической формулой Стирлинга для факториала большого числа N

$$N! = \sqrt{2\pi N} \cdot N^N e^{-N}$$

и разложив $\ln \omega_N$ в ряд по степеням $N - \bar{N}$.

суммирование по состояниям каждой частицы независимо, мы должны одновременно разделить результат на $N!$ (ср. § 41), так что получается:

$$\omega_N = \frac{e^{\Omega/kT}}{N!} \left(\sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^N.$$

Но стоящая здесь сумма есть не что иное, как среднее значение числа частиц в рассматриваемом объеме:

$$\sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} = \bar{N}.$$

Поэтому находим:

$$\omega_N = \text{const} \frac{\bar{N}^N}{N!},$$

после чего из условия нормировки находим $\text{const} = e^{-\bar{N}}$ (1), приходя снова к формуле (112,3).

§ 113. Флуктуации в растворах

Флуктуации термодинамических величин в растворах могут быть вычислены тем же методом, с помощью которого были рассмотрены в § 110 флуктуации в телах, состоящих из одинаковых частиц. Соответствующие вычисления значительно упрощаются, если заранее учесть следующие соображения.

Рассмотрим некоторую малую часть раствора, содержащую заданное число ν молекул растворителя, и поставим себе целью вычислить среднюю флуктуацию числа n молекул растворённого вещества в этой части, или, что то же, флуктуацию концентрации $c = n/N$ в ней. Согласно сказанному в начале § 108 мы должны рассмотреть для этого наиболее полное равновесие раствора, возможное при данном неравновесном значении n . Задание концентрации не мешает установлению равновесия между данной малой частью и остальным раствором по отношению к обмену энергией между ними и по отношению к изменению их объёмов. Первое означает (см. § 9), что температура остаётся постоянной вдоль всего раствора, а второе означает то же самое для давления (§ 12). Таким образом, для вычисления среднего квадрата $(\Delta c)^2$ достаточно рассматривать флуктуации концентрации, происходящие при неизменных температуре и давлении.

1) То-есть $\Omega = -PV = -\bar{N}kT$ в соответствии с уравнением Клапейрона.

Этот факт уже сам по себе означает, что флуктуации концентрации, с одной стороны, и флуктуации температуры и давления — с другой, статистически независимы; другими словами ¹⁾,

$$\overline{\Delta T \Delta c} = 0, \quad \overline{\Delta c \Delta P} = 0. \quad (113,1)$$

Минимальная работа, необходимая для изменения числа n на Δn при постоянных давлении и температуре, согласно (94,1) равна

$$R_{\min} = \Delta \Phi - \mu' \Delta n,$$

где μ' — химический потенциал растворённого вещества. Разлагая $\Delta \Phi$ по степеням Δn , имеем:

$$\Delta \Phi \cong \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)_{P, T} \Delta n + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} \right)_{P, T} \frac{(\Delta n)^2}{2} = \mu' \Delta n + \left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T} \frac{(\Delta n)^2}{2},$$

так что

$$R_{\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T} (\Delta n)^2.$$

Подставляя это выражение в общую формулу (110,1) и сравнивая с формулой распределения Гаусса (108,4), получим для искомого среднего квадрата флуктуации числа n :

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T}}, \quad (113,2)$$

или, разделив на N^2 , для среднего квадрата флуктуации концентрации:

$$\overline{(\Delta c)^2} = \frac{kT}{N \left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{P, T}}. \quad (113,3)$$

Последний, как и следовало (ср. стр. 365), обратно пропорционален количеству вещества (N) в данной малой части раствора.

¹⁾ Более строго в этом можно убедиться способом, указанным в сноске на стр. 365. С помощью термодинамического тождества $dE = TdS - PdV + \mu' dn$ (при $N = \text{const}$) переписываем формулу (94,1) в виде

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV + (\mu' - \mu'_0) dn.$$

Отсюда видно, что если выбрать в качестве величин x_i следующие: $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, $x_3 = \Delta n$, то соответствующими X_i будут: $X_1 = \frac{\Delta T}{T}$, $X_2 = -\frac{\Delta P}{T}$, $X_3 = \frac{\Delta \mu'}{T}$. Равенства (113,1) следуют тогда из $\overline{x_3 X_1} = 0$, $\overline{x_3 X_2} = 0$.

Для слабых растворов $\frac{\partial \mu'}{\partial n} = \frac{kT}{n}$, и формула (113,2) даёт:

$$\overline{(\Delta n)^2} = n. \quad (113,4)$$

Обратим внимание на полную аналогию (которую и следовало ожидать) с формулой (111,1) для флуктуаций числа частиц в идеальном газе.

§ 114. Корреляция флуктуаций

Утверждение, что в однородном изотропном теле (газ или жидкость) все положения частиц в пространстве равновероятны, относится к каждой данной частице при условии, что все остальные частицы могут занимать произвольные положения. Это утверждение, конечно, не находится в противоречии с тем, что между взаимным расположением различных частиц должна существовать в силу их взаимодействия некоторая корреляция; последняя означает, что если рассматривать, скажем, одновременно две частицы, то при заданном положении первой частицы различные положения второй будут неравновероятными.

Для упрощения записи дальнейших формул мы ограничимся рассмотрением одноатомного вещества, у которого положение каждой частицы полностью определяется её тремя координатами.

Обозначим посредством $n dV$ число частиц, находящихся (в данный момент времени) в элементе объёма dV . В силу бесконечной малости объёма dV в нём может находиться одновременно не более одной частицы; вероятность нахождения в нём сразу двух частиц есть бесконечно малая величина более высокого порядка. Поэтому среднее число частиц $\bar{n} dV$ есть в то же время вероятность частице находиться в элементе dV .

Рассмотрим среднее значение

$$\overline{(n_1 - \bar{n}_1)(n_2 - \bar{n}_2)} = \overline{n_1 n_2} - (\bar{n})^2, \quad (114,1)$$

где n_1, n_2 — значения плотности числа частиц $n(\mathbf{r})$ в двух различных точках пространства, а посредством \bar{n} обозначено среднее значение плотности, одинаковое в силу однородности тела во всех его точках ($\bar{n}_1 = \bar{n}_2 \equiv \bar{n}$). Если бы между положениями различных частиц никакой корреляции не было, то мы имели бы $\overline{n_1 n_2} = \bar{n}_1 \bar{n}_2 = (\bar{n})^2$, и среднее значение (114,1) обратилось бы в нуль. Таким образом эта величина может служить мерой корреляции.

Обозначим посредством $n_{12} dV_2$ вероятность частице находиться в элементе объёма dV_2 при условии, что одна частица находится в элементе dV_1 ; n_{12} есть функция абсолютной величины $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ относительного расстояния обоих элементов.

Поскольку, как уже было отмечено, число $n dV$ есть 0 или 1, то очевидно, что среднее значение

$$\overline{n_1 dV_1 \cdot n_2 dV_2} = \bar{n}_1 dV_1 \cdot n_{12} dV_2$$

или

$$\overline{n_1 n_2} = n_{12} \bar{n}.$$

В этом соотношении, справедливом при $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$, нельзя, однако, перейти к пределу $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$, так как при выводе не учтено, что если точки 1 и 2 совпадают, то частица, находящаяся в dV_1 , тем самым находится и в dV_2 . Легко видеть, что соотношение, учитывающее это обстоятельство, имеет вид

$$\overline{n_1 n_2} = \bar{n} n_{12} + \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \quad (114,2)$$

Действительно, выделим некоторый малый объём ΔV и, умножив (114,2) на $dV_1 dV_2$, проинтегрируем по этому объёму. Член $\bar{n} n_{12}$ даст при этом малую величину второго порядка (пропорциональную $(\Delta V)^2$); член же с δ -функцией даст ΔV , т. е. величину первого порядка. Мы получим, следовательно,

$$\overline{\left(\int_{\Delta V} n dV\right)^2} = \bar{n} \Delta V,$$

как и должно быть, принимая во внимание, что с точностью до величин первого порядка в малом объёме может находиться лишь 0 или 1 частица.

Подставляя (114,2) в (114,1), найдём:

$$\overline{(n_1 - \bar{n}_1)(n_2 - \bar{n}_2)} = \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \bar{n} \nu(r), \quad (114,3)$$

где мы ввели функцию

$$\nu(r) = n_{12} - \bar{n}, \quad (114,4)$$

которую будем называть «*функцией корреляции*». Ясно, что корреляция должна исчезать при неограниченном возрастании расстояния r , т. е.

$$\nu(\infty) = 0. \quad (114,5)$$

Выделим в рассматриваемом теле некоторый конечный объём V и, умножив равенство (114,3) на $dV_1 dV_2$, проинтегрируем по dV_1 и dV_2 . Имея в виду, что

$$\int (n_1 - \bar{n}_1) dV_1 = \int (n_2 - \bar{n}_2) dV_2 = N - \bar{N} \equiv \Delta N,$$

где N — полное число частиц в объёме V (так что $\bar{n}V = \bar{N}$), найдём:

$$\int \int \nu(r) dV_1 dV_2 = \frac{(\overline{\Delta N})^2}{\bar{n}} - V.$$

Переходя от интегрирования по dV_1 и dV_2 к интегрированию, скажем, по dV_1 и по относительным координатам $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ (произведение дифференциалов которых обозначим dV) и имея в виду, что ν зависит только от r , получим окончательно следующее выражение для интеграла от функции корреляции:

$$\int \nu dV = \frac{(\Delta N)^2}{N} - 1. \quad (114,6)$$

Таким образом, интеграл от функции корреляции по некоторому объёму связан со средним квадратом флуктуации полного числа частиц в этом объёме. Воспользовавшись для последнего термодинамической формулой (110,13), можно выразить этот интеграл через термодинамические величины:

$$\int \nu dV = - \frac{kTN}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - 1. \quad (114,7)$$

В обычном (классическом) идеальном газе получается:

$$\int \nu dV = 0,$$

как и должно быть. Ясно, что в идеальном газе, рассматриваемом с точки зрения классической механики, никакой корреляции между положениями различных частиц вообще нет, поскольку частицы идеального газа предполагаются невзаимодействующими друг с другом.

Напротив, в жидкости (при температурах, не близких к критической точке) первый член в выражении (114,7) мал по сравнению с единицей в силу малой сжимаемости жидкости. В этом случае можем написать:

$$\int \nu dV \cong -1.$$

Это значение интеграла от функции корреляции в некотором смысле соответствует взаимной непроницаемости частиц жидкости, рассматриваемых как плотно упакованные твёрдые шарики.

Далее, умножим равенство (114,3) с обеих сторон на $e^{-i\mathbf{fr}} = e^{-i\mathbf{f}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}$ и снова проинтегрируем по $dV_1 dV_2$. Мы получим:

$$\overline{\int \int (n_1 - \bar{n})(n_2 - \bar{n}) e^{i\mathbf{f}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} dV_1 dV_2} = \bar{N} + \bar{N} \int \nu e^{-i\mathbf{fr}} dV,$$

или окончательно:

$$\left| \overline{\int (n - \bar{n}) e^{-i\mathbf{fr}} dV} \right|^2 = \bar{n}V \left(1 + \int \nu e^{-i\mathbf{fr}} dV \right). \quad (114,8)$$

Это соотношение определяет компоненты Фурье функции корреляции через средние квадраты компонент-Фурье плотности n .

§ 115. Флуктуации в критической точке

В критической точке сжимаемость вещества $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ и теплоёмкость C_p становятся бесконечными (§ 79). Вместе с ними обращаются формально в бесконечность выражения (110,7) и (110,10) для флуктуаций объёма (т. е. плотности) и энтропии; флуктуации же температуры и давления остаются конечными. Это значит, что в критической точке флуктуации плотности и энтропии становятся аномально большими, и для их вычисления необходимо произвести разложение R_{\min} в формуле (110,1) до членов более высокого порядка малости, чем обращающиеся в данном случае в нуль члены второго порядка ¹⁾. Мы рассмотрим здесь подробно флуктуации плотности вблизи критической точки.

Поскольку флуктуации плотности и температуры статистически независимы, то при рассмотрении флуктуаций плотности температуру можно считать постоянной. Постоянным является по определению также и полный объём тела в целом. В таких условиях минимальная работа R_{\min} равна изменению ΔF_{Π} полной свободной энергии тела при флуктуации, так что вероятность последней можно написать в виде

$$\omega \propto e^{-\frac{\Delta F_{\Pi}}{kT}}. \quad (115,1)$$

Представим полную свободную энергию тела в виде интеграла

$$F_{\Pi} = \int F dV,$$

взятого по всему объёму тела, причём F обозначает свободную энергию, отнесённую к единице объёма. Пусть \bar{F} есть среднее значение F , постоянное вдоль тела. В результате флуктуации F становится вместе с плотностью величиной, меняющейся от точки к точке тела, причём

$$\Delta F_{\Pi} = \int (F - \bar{F}) dV. \quad (115,2)$$

Обозначим плотность числа частиц посредством n (её среднее значение \bar{n}) и разложим $F - \bar{F}$ в ряд по степеням $n - \bar{n}$ при постоянной температуре.

Первый член разложения пропорционален $n - \bar{n}$ и при интегрировании по объёму обращается в нуль в силу постоянства полного

¹⁾ То же самое относится к флуктуациям концентрации в растворах; в точках на критической линии $\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P, T} = 0$ (§ 94) и выражение (113,3) обращается в бесконечность.

числа частиц в теле: $\int n dV = \int \bar{n} dV$. Член второго порядка имеет вид $\frac{a}{2}(n - \bar{n})^2$, где положительный коэффициент a (равный, как легко убедиться, $\frac{1}{n} \frac{\partial P}{\partial n}$) обращается в самой критической точке в нуль, а вблизи неё является малой величиной. Коэффициент в члене третьего порядка тоже мал вблизи критической точки (в критической точке обращаются в нуль не только $\frac{\partial P}{\partial n}$, но и $\frac{\partial^2 P}{\partial n^2}$), так что надо было бы учесть член четвёртого порядка. В действительности, однако, в разложении $F - \bar{F}$ содержатся бóльшие члены другого характера.

Дело в том, что до сих пор мы всегда рассматривали термодинамические величины однородных тел. В неоднородном же теле разложение F может содержать не только различные степени самой плотности, но и её производных различного порядка по координатам. Благодаря изотропии тела первые производные могут войти в разложение плотности лишь в виде скалярной комбинации $(\nabla n)^2$, а вторые — в виде комбинации Δn (Δ — здесь оператор Лапласа). Интеграл по объёму от члена вида $\text{const} \Delta n$ преобразуется в интеграл по поверхности тела, представляющий собой не интересующий нас поверхностный эффект. Интеграл же от члена вида $n \Delta n$ преобразуется в интеграл от $(\nabla n)^2$. Таким образом, не ограничивая общности, мы можем положить:

$$F - \bar{F} = \frac{a}{2}(n - \bar{n})^2 + \frac{b}{2}(\nabla n)^2, \quad (115,3)$$

где b — положительная постоянная (при $b < 0$ свободная энергия не могла бы иметь минимума, соответствующего $n = \text{const}$); эта постоянная отнюдь не должна обращаться в нуль в критической точке и потому вблизи последней — не мала.

Вычисление средних флуктуаций плотности в определённых малых участках тела представляет сравнительно мало интереса; ввиду наличия в (115,3) члена с производными от плотности эти флуктуации будут зависеть не только от объёма, но и от формы участка¹⁾.

1) В самой критической точке $a = 0$, и в (115,3) остаётся лишь второй член. Если плотность испытывает флуктуацию в участке с линейными размерами $\sim l$, то $F - \bar{F} \sim b \left(\frac{n - \bar{n}}{l}\right)^2$ и $\Delta F_n \sim b(n - \bar{n})^2 l$. Средний квадрат флуктуации плотности будет, следовательно, обратно пропорционален l :

$$\overline{(\Delta n)^2} \propto \frac{1}{l}.$$

т. е. обратно пропорционален кубическому корню из объёма участка (между тем как вне критической точки средний квадрат флуктуации плотности убывает обратно пропорционально первой степени объёма).

Значительно больший интерес имеет вопрос о флуктуациях компонент Фурье плотности вблизи критической точки.

Разложим $n - \bar{n}$ в ряд Фурье в объёме V тела, представив его в виде

$$n - \bar{n} = \sum_{\mathbf{f}} n_{\mathbf{f}} e^{i\mathbf{f}r}, \quad (115,4)$$

причём компоненты вектора \mathbf{f} пробегают как положительные, так и отрицательные значения, а коэффициенты

$$n_{\mathbf{f}} = \frac{1}{V} \int (n - \bar{n}) e^{-i\mathbf{f}r} dV$$

связаны соотношениями

$$n_{-\mathbf{f}} = n_{\mathbf{f}}^*,$$

следующими из вещественности $n - \bar{n}$. Подставив (115,4) в (115,3) и проинтегрировав по объёму, получим:

$$\Delta F_{\Pi} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{f}} (a + bf^2) |n_{\mathbf{f}}|^2. \quad (115,5)$$

Каждый из членов этой суммы зависит только от одного из $n_{\mathbf{f}}$; поэтому флуктуации различных $n_{\mathbf{f}}$ статистически независимы. Каждый квадрат $|n_{\mathbf{f}}|^2$ входит в сумму (115,5) дважды ($\pm \mathbf{f}$), так что распределение вероятностей его флуктуаций даётся выражением

$$\omega \propto \exp \left\{ -\frac{V}{kT} (a + bf^2) |n_{\mathbf{f}}|^2 \right\}.$$

Имея в виду, что $|n_{\mathbf{f}}|^2$ есть сумма квадратов двух независимых величин ($n_{\mathbf{f}}$ комплексно), найдём отсюда для искомого среднего квадрата флуктуации:

$$\overline{|n_{\mathbf{f}}|^2} = \frac{kT}{V(a + bf^2)}. \quad (115,6)$$

Следует подчеркнуть, что эти формулы применимы лишь при не слишком больших значениях волнового вектора \mathbf{f} ; при больших \mathbf{f} уже нельзя ограничиваться в разложении (115,3) членами, содержащими только низшие производные от плотности по координатам.

Полученный результат даёт возможность вычислить функцию корреляции $\nu(r)$ (§ 114) вблизи критической точки. Согласно общей формуле (114,8) имеем:

$$\int \nu e^{-i\mathbf{f}r} dV = \frac{V}{\bar{n}} \overline{|n_{\mathbf{f}}|^2} - 1 = \frac{kT}{\bar{n}(a + bf^2)} - 1.$$

Первый член справа, вообще говоря, велик по сравнению с единицей, поскольку предполагаются малыми как a , так и f . Поэтому можно написать:

$$\int v e^{-ifr} dV = \frac{kT}{\bar{n}(a + bf^2)}. \quad (115,7)$$

Отсюда путём обратного преобразования Фурье найдём¹⁾:

$$v(r) = \frac{kT}{4\pi \bar{n}b} \frac{1}{r} e^{-\left(\frac{a}{b}\right)^{1/2} r}. \quad (115,8)$$

Коэффициент перед r в показателе мал в силу малости a . В самой критической точке $a = 0$, так что экспоненциально убывающий множитель исчезает вовсе:

$$v(r) = \frac{kT}{4\pi \bar{n}b} \frac{1}{r}. \quad (115,9)$$

Таким образом, вблизи критической точки корреляция между положениями различных частиц в веществе весьма медленно убывает с расстоянием, т. е. становится гораздо более сильной, чем в обычных условиях, когда она практически исчезает уже на расстояниях порядка величины межмолекулярных.

По поводу всей изложенной в этом параграфе теории флуктуаций вблизи критической точки необходимо сделать те же оговорки, о которых была уже речь в конце § 79; как и там, приведённые здесь доказательства формул предполагают отсутствие какой-либо существенной особенности у термодинамических величин в критической точке, и потому не может быть уверенности в правильности получающихся таким образом результатов.

1) Если

$$\int \varphi e^{-ifr} dV = \frac{4\pi}{x^2 + f^2}, \quad (1)$$

то функция φ равна

$$\varphi = \frac{e^{-xr}}{r}. \quad (2)$$

В этом проще всего можно убедиться, заметив, что функция (2) удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\Delta\varphi - x^2\varphi = -4\pi\delta(r).$$

Умножив это уравнение с обеих сторон на e^{-ifr} и интегрируя по всему пространству (причём интеграл от $e^{-ifr} \Delta\varphi$ берётся дважды по частям), получим (1).

§ 116. Корреляция флуктуаций в идеальном газе

Как уже было отмечено в § 114, в классическом идеальном газе никакой корреляции между положениями различных частиц вообще нет. В квантовой механике, однако, такая корреляция имеется благодаря тому, что тождественные частицы идеального газа «взаимодействуют» друг с другом косвенным образом, в силу принципа симметрии волновых функций (вопрос о корреляции в Ферми-газе впервые рассматривался *В. Фурсовым*, 1937, а в Бозе-газе — *А. Галаниным*, 1940).

Для упрощения дальнейших формул мы будем сначала отвлекаться от возможного наличия у частиц спина; учёт спина не оказывает принципиального влияния на получающиеся результаты.

Задача о вычислении функции корреляции в Ферми-газе наиболее просто может быть решена с помощью метода вторичного квантования. Следуя этому методу¹⁾, вводим систему нормированных волновых функций

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}}, \quad (116,1)$$

описывающих состояния свободно движущейся в объёме V частицы газа. В случае конечного объёма V импульс \mathbf{p} пробегает бесконечный набор дискретных значений, интервалы между которыми, однако, при достаточно большом V весьма малы.

Далее, вводим операторы \hat{A}_p и \hat{A}_p^+ , соответственно уменьшающие и увеличивающие на единицу числа n_p частиц в различных квантовых состояниях ψ_p , а также операторы

$$\hat{\Phi}(\mathbf{r}) = \sum_p \psi_p(\mathbf{r}) \hat{A}_p, \quad \hat{\Phi}^+(\mathbf{r}) = \sum_p \psi_p^*(\mathbf{r}) \hat{A}_p^+,$$

соответственно «отнимающий» и «прибавляющий» к системе одну частицу в точке \mathbf{r} . Как известно, $\hat{\Phi}^+(\mathbf{r}) \hat{\Phi}(\mathbf{r}) dV$ есть оператор числа частиц с координатами, лежащими в интервале $dx dy dz = dV^3$. Поэтому $\hat{\Phi}^+ \hat{\Phi}$ можно рассматривать как оператор \hat{n} , которым в методе вторичного квантования изображается плотность распределения частиц газа в пространстве:

$$\hat{n} = \hat{\Phi}^+(\mathbf{r}) \hat{\Phi}(\mathbf{r}) = \sum_p \sum_{p'} \hat{A}_p^+ \hat{A}_{p'} \psi_p^* \psi_{p'}. \quad (116,2)$$

Суммирование по \mathbf{p} и \mathbf{p}' производится здесь по всем возможным их значениям. Легко видеть, что «диагональные» члены суммы ($\mathbf{p} = \mathbf{p}'$) дают как раз среднюю плотность \bar{n} . Действительно, поскольку оператор $\hat{A}_p^+ \hat{A}_p$ есть просто число частиц n_p в данном кван-

¹⁾ См., например, «Квантовая механика», часть I, § 62, 63.

²⁾ См. «Квантовая механика», часть I, стр. 257; поскольку мы отвлекаемся от наличия у частиц спина, то вместо $d\zeta$ стоит элемент объёма dV .

товом состоянии с импульсом p , а согласно (116,1) имеем: $|\psi_p|^2 = 1/V$, то эти члены равны

$$\sum_p \hat{A}_p^+ \hat{A}_p |\psi_p|^2 = \frac{1}{V} \sum_p n_p = \frac{N}{V} = \bar{n},$$

где N — полное число частиц в объёме V .

Поэтому мы можем написать:

$$\hat{n} - \bar{n} = \sum_p \sum_{p'}' \hat{A}_p^+ \hat{A}_{p'} \psi_p^* \psi_{p'}, \quad (116,3)$$

где штрих у знака суммы означает, что должен быть опущен член с $p' = p$. С помощью этого выражения не представляет труда вычислить интересующее нас среднее значение:

$$\overline{(n_1 - \bar{n})(n_2 - \bar{n})}.$$

Вычисление среднего значения производится в два этапа. Прежде всего надо произвести квантовомеханическое усреднение, т. е. усреднение по квантовомеханическому состоянию частиц. Это усреднение, как известно, сводится к взятию соответствующего диагонального матричного элемента данной величины. Перемножив два оператора (116,3), относящихся к двум различным точкам r_1 и r_2 , мы получим сумму членов, содержащих различного рода произведения операторов \hat{A}_p, \hat{A}_p^+ , взятых по четыре. Но из всех этих произведений имеют диагональные матричные элементы лишь те, которые содержат две пары операторов \hat{A}_p, \hat{A}_p^+ с одинаковыми индексами, т. е. члены

$$\sum_p \sum_{p'}' \hat{A}_p^+ \hat{A}_{p'} \hat{A}_p^+ \hat{A}_{p'} \psi_p^*(r_1) \psi_{p'}(r_1) \psi_{p'}^*(r_2) \psi_p(r_2). \quad (116,4)$$

Эти члены представляют собой диагональные матрицы, причём

$$\hat{A}_{p'} \hat{A}_p^+ = 1 \mp n_{p'}, \quad \hat{A}_p^+ \hat{A}_p = n_p$$

(здесь и везде ниже верхний знак относится к случаю статистики Ферми, нижний — к статистике Бозе). Подставляя также функции ψ_p из (116,1), получим:

$$\frac{1}{V^2} \sum_p \sum_{p'}' (1 \mp n_{p'}) n_p e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')(r_2-r_1)}.$$

Это выражение должно быть теперь усреднено в статистическом смысле, т. е. усреднено по равновесному распределению частиц по различным квантовым состояниям. Поскольку частицы, находящиеся

в различных квантовых состояниях, ведут себя совершенно независимо друг от друга, то усреднение чисел n_p и $n_{p'}$ производится независимо, т. е.

$$\overline{(1 \mp n_{p'}) n_p} = (1 \mp \bar{n}_{p'}) \bar{n}_p.$$

Средние значения \bar{n}_p определяются функцией распределения Ферми или Бозе.

Таким образом, мы получаем следующее выражение для интересующего нас среднего значения:

$$\overline{(n_1 - \bar{n})(n_2 - \bar{n})} = \frac{1}{V^2} \sum_p \sum_{p'} (1 \mp \bar{n}_{p'}) \bar{n}_p e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')(r_2-r_1)}. \quad (116,5)$$

Имея в виду, что при не слишком малом объеме V импульс p пробегает практически непрерывный ряд значений, можно перейти в этом выражении от суммирования к интегрированию, умножив его для этого на

$$\frac{V d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{V d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Интеграл от выражения (116,5) разбивается на две части, из которых первая есть¹⁾

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \int \int \bar{n}_p e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')(r_2-r_1)} d^3 p' d^3 p &= \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{\frac{i}{\hbar}p(r_2-r_1)} \bar{n}_p \delta(r_2-r_1) d^3 p = \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \delta(r_2-r_1) \int \bar{n}_p d^3 p = \bar{n} \delta(r_2-r_1). \end{aligned}$$

Это есть как раз первый член в формуле (114,3). Поэтому для функции корреляции (второй член в формуле (114,3)) мы получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} v(r) &= \overline{\frac{1}{n} \frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \int \int e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')r} \bar{n}_p \bar{n}_{p'} d^3 p d^3 p'} = \\ &= \overline{\frac{1}{n} \frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \left| \int e^{\frac{i}{\hbar}pr} \bar{n}_p d^3 p \right|^2}. \end{aligned} \quad (116,6)$$

Если учитывать с самого начала спин частиц, то формула (116,2) для оператора пространственной плотности числа частиц должна быть записана в виде

$$\hat{n} = \sum_{\sigma} \sum_p \sum_{p'} \hat{A}_{p\sigma}^+ \hat{A}_{p'\sigma} \psi_{p\sigma}^* \psi_{p'\sigma}$$

1) Здесь использована известная формула

$$\int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3 k = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{r}).$$

(σ — проекция спина). Соответственно, выражение (116,4) тоже должно быть просуммировано по спиновой переменной σ . В результате правые части выражений (116,5) и (116,6) умножатся на $g = 2s + 1$, причём \bar{n}_p есть среднее число частиц в квантовом состоянии с определённым значением σ , т. е.

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} \pm 1}. \quad (116,7)$$

Таким образом, получаем окончательно следующую формулу для функции корреляции:

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{\bar{n} (2\pi\hbar)^3} \left| \int \frac{e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}} d^3 p}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} \pm 1} \right|^2. \quad (116,8)$$

Если произвести интегрирование по направлениям импульса, то найдём:

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{4\pi^4 \bar{n} \hbar^4 r^2} \left| \int_0^\infty \frac{\sin \frac{pr}{\hbar} \cdot p dp}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} \pm 1} \right|^2. \quad (116,9)$$

Приведём также формулу для средних квадратов компонент Фурье флуктуаций плотности, которую легко получить, подставляя $\nu(r)$ из (116,8) в общую формулу (114,8) и производя интегрирование по координатам:

$$\left| \int (n - \bar{n}) e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{V}} dV \right|^2 = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} \int \bar{n}_p (1 \mp \bar{n}_{p+\hbar t}) d^3 p. \quad (116,10)$$

Из формулы (116,8) видно, прежде всего, что у Ферми-газа $\nu(r) < 0$, а у Бозе-газа $\nu(r) > 0$. Другими словами, у Бозе-газа наличие в некоторой точке частицы увеличивает вероятность нахождения другой частицы вблизи этой точки, т. е. частицы проявляют своеобразное взаимное «притяжение»; в Ферми же газе частицы проявляют аналогичное «отталкивание» (ср. стр. 183).

Если произвести предельный переход к классической механике ($\hbar \rightarrow 0$), то функция корреляции обратится в нуль в соответствии со сказанным в начале этого параграфа (действительно, при $\hbar \rightarrow 0$ частота осциллирующего множителя $e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{r}}$ в подинтегральном выражении в (116,8) неограниченно возрастает, и интеграл стремится к нулю).

При $r \rightarrow 0$ функция $\nu(r)$ стремится к конечному пределу. Поскольку

$$\frac{g}{(2\pi\hbar)^3} \int \bar{n}_p d^3 p = \bar{n},$$

то из (116,8) видно, что

$$\nu(0) = \mp \frac{\bar{n}}{g}. \quad (116,11)$$

Применим полученные формулы к вырожденному Ферми-газу при абсолютном нуле. В этом случае функция распределения $\bar{n}_p = 1$ при $p < p_0$ и $\bar{n}_p = 0$ при $p > p_0$, где $p_0 = \hbar (6\pi^2 \bar{n}/g)^{1/3}$ — граничный импульс распределения Ферми. Поэтому имеем из (116,9):

$$\nu(r) = -\frac{g}{4\bar{n}(\pi\hbar)^4 r^2} \left| \int_0^{p_0} p \sin \frac{pr}{\hbar} dp \right|^2.$$

Будем рассматривать лишь не слишком малые расстояния; именно, будем считать, что $p_0 r / \hbar \gg 1$. Соответственно этому вычисляем интеграл, сохранив лишь член с наименьшей степенью $1/r$, и получаем:

$$\nu(r) = \frac{3\hbar}{2\pi^2 p_0 r^4} \cos^2 \frac{p_0 r}{\hbar}. \quad (116,12)$$

Если усреднить быстро меняющийся квадрат косинуса, найдём:

$$\nu(r) = \frac{3\hbar}{4\pi^2 p_0 r^4}. \quad (116,13)$$

Таким образом, функция корреляции убывает обратно пропорционально четвёртой степени расстояния.

ЗАДАЧИ

1. Определить средние квадраты компонент Фурье (с малыми волновыми векторами) флуктуаций плотности в Ферми-газе при абсолютном нуле температуры.

Решение. Подинтегральное выражение в (116,10) отлично от нуля (и равно единице) лишь в точках, в которых $\bar{n}_p = 1$, $\bar{n}_{p+\hbar f} = 0$, т. е. в точках, принадлежащих сфере радиуса p_0 с центром в начале координат и в то же время не принадлежащих сфере того же радиуса с центром в точке $\hbar f$. Вычисляя объём этой области при $\hbar f \ll p_0$, получим:

$$\left| \int (n - \bar{n}) e^{-i\mathbf{r}\mathbf{p}} dV \right|^2 = \frac{g\pi\hbar f p_0^3}{(2\pi\hbar)^3} V = \frac{3\hbar f}{4p_0} N.$$

2. Определить функцию корреляции для Ферми-газа при температурах, малых по сравнению с температурой вырождения.

Решение. В интеграле в (116,9) полагаем $\mu \cong \varepsilon_0 = p_0^2/2m$ и преобразуем его следующим образом:

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty \frac{p \sin \frac{pr}{\hbar} \cdot dp}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1} = -\hbar \frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\cos \frac{pr}{\hbar} dp}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1} = \\ &= \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\sin \frac{pr}{\hbar}}{r} d \left(\frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} + 1} \right). \end{aligned}$$

Вводим переменную $x = p_0(p - p_0)/mkT$ и, учитывая малость T и быстрое убывание подинтегрального выражения с ростом $|x|$, можем написать:

$$I = h^2 \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin\left(\frac{p_0 r}{h} + \lambda x r\right) d\left(\frac{1}{e^x + 1}\right) = h^2 \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\sin \frac{p_0 r}{h}}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\lambda x r} d\left(\frac{1}{e^x + 1}\right) \right\}$$

(где $\lambda = mkT/hp_0$). Получившийся интеграл подстановкой $(e^x + 1)^{-1} = u$ приводится к B -интегралу Эйлера, и в результате получается:

$$I = h^2 \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\pi \lambda}{\text{sh}(\pi \lambda r)} \sin \frac{p_0 r}{h} \right\}.$$

Для расстояний $r \gg h/p_0$, усреднив быстро меняющийся квадрат косинуса, получаем окончательно:

$$\nu(r) = -\frac{3(mkT)^2}{4p_0^3 h r^2} \text{sh}^{-2} \frac{\pi mkT r}{hp_0}.$$

При $T \rightarrow 0$ эта формула переходит в (116,13).

§ 117. Корреляция флуктуаций во времени

Рассмотрим какую-либо физическую величину, характеризующую некоторое находящееся в термодинамическом равновесии тело или его часть. С течением времени эта величина испытывает небольшие изменения, флуктуируя вокруг своего среднего значения. Обозначим посредством $x(t)$ разность между самой этой величиной и её средним значением (так что $\bar{x} = 0$).

Между значениями $x(t)$ в различные моменты времени существует некоторая корреляция; это значит, что значение x в некоторый момент времени t влияет на вероятности различных её значений в другой момент времени $t + \tau$. Аналогично пространственной корреляции, рассмотренной в предыдущих параграфах, можно характеризовать временную корреляцию средним значением произведения $x(t)x(t + \tau)$. Усреднение понимается здесь, как обычно, в статистическом смысле, т. е. как усреднение по вероятностям всех значений, которые может иметь величина x в момент времени t и в момент $t + \tau$. Как было указано ещё в § 1, такое статистическое усреднение эквивалентно усреднению по времени, — в данном случае по времени t при заданном значении τ .

Получающаяся таким образом величина есть функция только от τ ; обозначим её посредством $\varphi(\tau)$ ¹⁾:

$$\varphi(\tau) = \overline{x(t)x(t + \tau)}. \quad (117,1)$$

¹⁾ Если величина $x(t)$ не может рассматриваться классическим образом, то надо ввести оператор $\hat{x}(t)$. Но операторы $\hat{x}(t)$ и $\hat{x}(t + \tau)$, вообще говоря, некоммумутативны. В этом случае надо усреднять их симметризованное произведение:

$$\frac{1}{2} [\hat{x}(t)\hat{x}(t + \tau) + \hat{x}(t + \tau)\hat{x}(t)].$$

Это обстоятельство не вносит существенных изменений в дальнейшие формулы (117,1—4).

При неограниченном увеличении τ корреляция, очевидно, исчезает, и соответственно этому функция $\varphi(\tau)$ стремится к нулю.

Рассмотрим интеграл

$$\sqrt{T} x_{\omega} = \int_0^T x(t) e^{i\omega t} dt, \quad (117,2)$$

взятый по некоторому большому интервалу времени T . При $T \rightarrow \infty$ этот интеграл расходится, поскольку $x(t)$ отнюдь не стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$. Не представляет труда выяснить, по какому закону он обращается в бесконечность вместе с T .

Представив квадрат модуля интеграла в виде двойного интеграла, пишем:

$$\left| \int_0^T x(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 \cong \int_{-T}^T \int_0^T x(t) x(t+\tau) e^{i\omega\tau} dt d\tau$$

(в пределах двойного интеграла учтено, что, как мы увидим ниже, при интегрировании по $d\tau$ существенна лишь область $\tau \ll T$). Но при достаточно больших T имеем:

$$\int_0^T x(t) x(t+\tau) dt = \overline{Tx(t)x(t+\tau)} = T\varphi(\tau).$$

Таким образом,

$$\left| \int_0^T x(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 = T \int_{-T}^{+T} \varphi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau.$$

Интеграл в правой стороне равенства при $T \rightarrow \infty$ сходится, так как $\varphi(\tau)$, вообще говоря, достаточно быстро убывает с ростом $|\tau|$. Поэтому мы можем заключить, что интеграл (117,2) при $T \rightarrow \infty$ растёт, как \sqrt{T} , причём

$$\lim_{T \rightarrow \infty} |x_{\omega}|^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \left| \frac{1}{\sqrt{T}} \int_0^T x(t) e^{i\omega t} dt \right|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (117,3)$$

Эта формула устанавливает связь между компонентами Фурье функции временной корреляции и соответствующими интегралами от самой величины $x(t)$.

Проинтегрировав обе стороны равенства (117,3) по $d\omega$ и учитывая формулу

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} d\omega = 2\pi\delta(\tau),$$

получим следующее соотношение:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \lim |x_{\omega}|^2 \cdot d\omega = 2\pi\varphi(0) = 2\pi\bar{x}^2. \quad (117,4)$$

Задача об определении функции $\varphi(\tau)$ может быть решена в общем виде, если речь идёт о термодинамических флуктуациях. Действительно, как было указано в § 108, в этом случае скорость установления неполного термодинамического равновесия, соответствующего заданному значению x , значительно больше, чем скорость изменения самой величины x . Кроме того, мы будем предполагать ниже в этом параграфе, что в процессе приближения к полному термодинамическому равновесию в системе не возникает никаких других отклонений от полного равновесия, для характеристики которых надо было бы вводить новые величины; другими словами, в каждый момент времени состояние тела полностью определяется значением x (более общий случай — см. § 120).

Предположим, далее, что величина $x(t)$ имеет в некоторый момент t значение, большое по сравнению со средней флуктуацией (т. е. по сравнению с $(\bar{x}^2)^{1/2}$). Тогда можно утверждать, что в последующие моменты времени тело будет стремиться возвратиться в состояние равновесия, соответственно чему величина x будет уменьшаться. При этом в силу сделанных выше предположений скорость \dot{x} её изменения будет в каждый момент времени целиком определяться значением самого x в этот момент: $\dot{x} = \dot{x}(x)$. Если x всё же сравнительно мало (мало по сравнению со всем интервалом его возможного изменения), то можно разложить $\dot{x}(x)$ в ряд по степеням x и ограничиться линейным членом:

$$\frac{dx}{dt} = -\alpha x, \quad (117,5)$$

где α — положительная постоянная.

Введём, далее, величину $\xi_x(\tau)$, определив её как среднее значение величины $x(t)$ в момент времени $t + \tau$ при условии, что в предшествующий момент t она имела некоторое заданное значение x ; такое среднее значение, вообще говоря, отлично от нуля. Функция корреляции $\varphi(\tau)$ может быть написана, очевидно, с помощью функции $\xi_x(\tau)$ в виде

$$\varphi(\tau) = \overline{x\xi_x(\tau)}, \quad (117,6)$$

где усреднение производится уже только по вероятностям различных значений x в исходный момент времени t .

Для значений ξ_x , больших по сравнению со средней флуктуацией, из формулы (117,5) следует, что и

$$\frac{d\xi_x(\tau)}{d\tau} = -\alpha\xi_x(\tau). \quad (117,7)$$

Следует считать, что это соотношение тем самым справедливо и для произвольных малых $\xi_x(\tau)$.

Интегрируя соотношение (117,7) и помня, что по определению $\xi_x(0) = x$, найдём:

$$\xi_x(\tau) = xe^{-\alpha\tau},$$

и, наконец, подставляя в (117,6), получим формулу, определяющую функцию временной корреляции:

$$\varphi(\tau) = \overline{x^2}e^{-\alpha\tau}.$$

Следует, однако, иметь в виду, что в таком виде эта формула относится только к $\tau > 0$, так как в предыдущем выводе (уравнение (117,7)) существенно предполагалось, что момент $t + \tau$ следует после t . С другой стороны, имеем тождественно:

$$\varphi(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)} = \overline{x(t-\tau)x(t)} = \varphi(-\tau),$$

так как это преобразование сводится к простому переобозначению (t на $t-\tau$) переменной, по которой производится усреднение. Другими словами, $\varphi(\tau)$ есть чётная функция τ .

Поэтому мы можем написать окончательную формулу

$$\varphi(\tau) = \overline{x^2}e^{-\alpha|\tau|}, \quad (117,8)$$

применимую как при положительных, так и отрицательных τ . Эта функция имеет при $\tau = 0$ две различные производные. Это обстоятельство возникло в результате того, что мы рассматривали промежутки времени, большие по сравнению со временем установления неполного равновесия (равновесия при заданном значении x). Рассмотрение меньших времён, невозможное в рамках термодинамической теории, привело бы, разумеется, к тому, что при $\tau = 0$ было бы и $\frac{d\varphi}{d\tau} = 0$, как и должно быть для всякой чётной функции от τ .

Элементарное интегрирование даёт следующее выражение для компонент Фурье функции $\varphi(\tau)$, входящих в формулу (117,3):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = \frac{2\alpha}{\omega^2 + \alpha^2} \overline{x^2}. \quad (117,9)$$

Полученные результаты можно представить ещё и в другом виде, часто оказывающемся более удобным для конкретных применений.

Соотношение $\dot{x} = -\alpha x$ для самой величины x (а не её среднего значения ξ_x) справедливо, как уже указывалось, лишь при больших по сравнению со средней флуктуацией значениях x . При произвольных же значениях x напомним \dot{x} в виде

$$\dot{x} = -\alpha x + y, \quad (117,10)$$

являющемся определением новой величины $y(t)$. Хотя по абсолютной величине размаха испытываемых ею колебаний величина y отнюдь не меняет с течением времени своего характера, но при больших (в указанном выше смысле) значениях x она представляет собой относительно малую величину, которой в равенстве (117,10) можно пренебречь.

Умножив равенство (117,10) на $e^{i\omega t}$ и проинтегрировав по dt от 0 до T (причём член $\dot{x}e^{i\omega t}$ интегрируется по частям), получим:

$$x_{\omega} = \frac{y_{\omega}}{\alpha - i\omega}.$$

Воспользовавшись теперь формулами (117,3) и (117,9), получим:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} |y_{\omega}|^2 = 2\alpha \bar{x}^2. \quad (117,11)$$

Отметим интересное обстоятельство, что эта величина оказывается не зависящей от частоты.

Величина (117,11) является в то же время компонентой Фурье от среднего значения $\overline{y(t)y(t+\tau)}$ (подобно тому как (117,3) есть компонента Фурье от среднего значения $\overline{x(t)x(t+\tau)}$). Но функция, компоненты Фурье которой не зависят от частоты, пропорциональна δ -функции; именно, легко видеть, что

$$\overline{y(t)y(t+\tau)} = 2\alpha \bar{x}^2 \delta(\tau). \quad (117,12)$$

Тот факт, что это выражение обращается в нуль при $\tau \neq 0$, означает, что значения величины $y(t)$ в различные моменты времени не обнаруживают никакой корреляции друг с другом. В действительности, разумеется, это утверждение (как и следующий из (117,12) вывод о том, что $\overline{y^2} = \infty$) является приближённым и означает лишь, что значения величины $y(t)$ коррелируют на протяжении промежутков времени порядка времени установления неполного равновесия (равновесия при заданном x), которое в излагаемой здесь теории, как уже отмечалось, рассматривается как пренебрежимо малое. Отметим в связи с этим, что все полученные в этом параграфе формулы для компонент Фурье различных величин применимы лишь для частот, малых по сравнению с обратным временем установления неполного равновесия.

§ 118. Симметрия кинетических коэффициентов

Рассмотрим замкнутую систему, не находящуюся в состоянии статистического равновесия, причём неравновесные значения имеет сразу целый ряд термодинамических величин x_1, x_2, \dots, x_n , характеризующих всю систему в целом или её отдельные части (в первом случае это не должны быть величины, остающиеся для замкнутой системы вообще постоянными, как, например, энергия или объём).

Как и в § 109, нам будет удобно считать, что из этих величин уже вычтены их равновесные значения, так что x_1, x_2, \dots непосредственно характеризуют степень неравновесности системы.

Величины x_1, \dots, x_n будут меняться со временем. Мы будем считать, что набор этих величин таков, что ими полностью характеризуется процесс приближения к равновесию, и никаких других отклонений от полного равновесия в этом процессе не возникает (ср. предыдущий параграф). Тогда скорость \dot{x}_i изменения величины x_i в каждом неравновесном состоянии является функцией от значений x_1, \dots, x_n в этом состоянии:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, \dots, x_n). \quad (118,1)$$

Предположим, что система находится в состоянии, сравнительно близком к равновесию; это значит, что величины x_i можно считать малыми. Тогда можно, разложив скорости \dot{x}_i по степеням x_1, \dots, x_n , ограничиться членами первого порядка, т. е. представить их в виде линейных сумм вида

$$\dot{x}_i = - \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} x_k$$

с некоторыми постоянными коэффициентами α_{ik} . Членов нулевого порядка в этом разложении не может быть, так как в равновесии (т. е. при $x_1 = 0, x_2 = 0, \dots$) все скорости \dot{x}_i тоже должны обратиться в нуль. Ниже мы будем, как и в § 109, опускать знаки суммы; по всем дважды повторяющимся индексам будет подразумеваться суммирование от 1 до n . Таким образом ¹⁾,

$$\dot{x}_i = - \alpha_{ik} x_k. \quad (118,2)$$

Введём, далее, производные

$$X_i = - \frac{\partial S}{\partial x_i} \quad (118,3)$$

от энтропии S системы. В состоянии равновесия энтропия максимальна, так что

$$X_1 = 0, \quad X_2 = 0, \quad \dots, \quad X_n = 0, \quad (118,4)$$

¹⁾ В конкретных применениях встречаются случаи, когда полное равновесие, о приближении к которому идёт речь, зависит от каких-либо внешних параметров (например, объёма, внешнего поля и т. п.), которые сами медленно меняются со временем; вместе с ними меняются и равновесные (средние) значения рассматриваемых величин. Если это изменение достаточно медленно, то можно попрежнему пользоваться всеми излагаемыми соотношениями с той лишь разницей, что средние значения $\overline{x_i}$ нельзя условиться считать равными всё время нулю; обозначая их посредством $x_i^{(0)}$, мы должны будем, например, писать вместо (118,2):

$$\dot{x}_i = - \alpha_{ik} (x_i - x_i^{(0)}). \quad (118,2a)$$

а при малых x_i можно написать, снова ограничиваясь членами первого порядка:

$$X_i = \beta_{ik} x_k, \quad (118,5)$$

где β_{ik} — постоянные ¹⁾. Коэффициенты β_{ik} представляют собой первые производные от X_i , т. е. вторые производные от S , поэтому

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}, \quad (118,6)$$

т. е. эти коэффициенты симметричны по индексам i и k , чего нельзя сказать о коэффициентах α_{ik} в (118,2).

Если выразить величины x_i из (118,5) через величины X_i и подставить их в (118,2), то и скорости \dot{x}_i окажутся выраженными как линейные комбинации X_i , т. е. мы получим равенства вида

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k. \quad (118,7)$$

Величины γ_{ik} назовём *кинетическими коэффициентами*. Докажем теперь, что эти коэффициенты симметричны относительно индексов i и k , т. е.

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} \quad (118,8)$$

(Онсагер, 1931).

Для доказательства предположим, что величины x_i не равны своим средним значениям благодаря тому, что система испытывает флуктуацию. Возьмём 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 положительном значении τ). Уравнения механики, которыми описывается движение частиц тела (в отсутствии внешнего магнитного поля), симметричны по отношению к изменению знака времени. Поэтому совершенно безразлично, брать ли при усреднении в более поздний момент времени величину x_k , а в более ранний — величину x_i , или наоборот. Следовательно, средние значения произведений $x_i(t) x_k(t + \tau)$ и $x_i(t + \tau) x_k(t)$ должны быть равны друг другу:

$$\overline{x_i(t) x_k(t + \tau)} = \overline{x_i(t + \tau) x_k(t)}. \quad (118,9)$$

Продифференцируем это равенство по τ и затем положим $\tau = 0$. Мы получим тогда:

$$\overline{\dot{x}_i x_k} = \overline{\dot{x}_i x_k}. \quad (118,10)$$

По поводу этого вывода необходимо сделать во избежание недоразумений следующее замечание. Путём изменения обозначения переменной t , по которой производится усреднение, на $t - \tau$ получим тождество

$$\overline{x_i(t) x_k(t + \tau)} = \overline{x_i(t - \tau) x_k(t)},$$

¹⁾ Постоянные β_{ik} связаны с постоянными λ_{ik} в § 109 посредством $\beta_{ik} = k\lambda_{ik}$.

которое можно записать в виде

$$\varphi_{ki}(\tau) = \varphi_{ik}(-\tau), \quad (118,11)$$

где введено обозначение

$$\varphi_{ik}(\tau) = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \quad (118,12)$$

На первый взгляд может показаться, что, дифференцируя (118,11) по τ и положив затем $\tau=0$, можно получить: $\dot{\varphi}_{ik}(0)=0$. В действительности, однако, как уже было указано в § 117, в рассматриваемом здесь приближении функции $\varphi_{ik}(\tau)$ (как и $\varphi(\tau)$ в § 117) имеют в точке $\tau=0$ две различные производные: для $\tau \rightarrow +0$ и для $\tau \rightarrow -0$.

Подставим теперь в (118,10) выражение (118,7) для \dot{x}_i :

$$\overline{x_i \gamma_{kl} X_l} = \overline{\gamma_{il} X_l x_k}.$$

Но согласно (109,7) имеем $\overline{x_i X_l} = k \delta_{il}$ и потому

$$\gamma_{kl} \delta_{il} = \gamma_{ki} = \gamma_{il} \delta_{ik} = \gamma_{ik};$$

тем самым соотношение (118,8) доказано.

По поводу этого соотношения, однако, должны быть сделаны следующие две оговорки. Его доказательство существенно использует симметрию уравнений механики во времени. Формулировка последней, однако, несколько меняется в случае флуктуаций в равномерно вращающемся теле и в случае тел, находящихся во внешнем магнитном поле. Именно, в этих случаях симметрия по отношению к изменению знака времени имеет место лишь при условии одновременного изменения знака соответственно угловой скорости вращения Ω или магнитного поля H . Поэтому для кинетических коэффициентов, которые в этих случаях зависят от Ω или H как от параметров, будут иметь место соотношения

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{ik}(\Omega) &= \gamma_{ki}(-\Omega), \\ \gamma_{ik}(H) &= \gamma_{ki}(-H). \end{aligned} \right\} \quad (118,13)$$

Кроме того, при выводе молчаливо подразумевалось, что сами величины x_i таковы, что при изменении знака времени они остаются неизменными. Однако если эти величины пропорциональны скоростям каких-либо макроскопических движений, то они сами тоже меняют знак при изменении знака времени. Легко видеть, что если какие-либо две величины x_i и x_k обе меняют знак, то попрежнему будет справедливо соотношение (118,10), а потому будет и $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$. Но если одна из величин x_i , x_k меняет знак, а другая остаётся неиз-

менной, то будем иметь $\overline{x_i \dot{x}_k} = -\overline{\dot{x}_i x_k}$ и для соответствующих кинетических коэффициентов получим соотношение

$$\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}. \quad (118,14)$$

Из (118,7) и (118,8) следует, что скорости \dot{x}_i могут быть представлены в виде производных

$$\dot{x}_i = - \frac{\partial f}{\partial X_i} \quad (118,15)$$

от некоторой «производящей функции» f , представляющей собой квадратичную форму величин X_i , построенную на коэффициентах γ_{ik} :

$$f = \frac{1}{2} \gamma_{ik} X_i X_k. \quad (118,16)$$

Эта функция весьма существенна, так как она непосредственно определяет производную по времени от энтропии S . Действительно, имеем:

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i} \dot{x}_i = - X_i \dot{x}_i = X_i \frac{\partial f}{\partial X_i},$$

а поскольку f есть квадратичная функция от X_i , то по теореме Эйлера получаем:

$$\dot{S} = 2f. \quad (118,17)$$

По мере приближения к равновесному состоянию энтропия S должна возрастать, стремясь к максимуму. Поэтому квадратичная форма f должна быть существенно положительной; этим накладываются определённые условия на коэффициенты γ_{ik} .

Совершенно аналогично выводу соотношения (118,8) можно показать, что если производные по времени от величин X_i выражены в виде линейных функций от x_i :

$$\dot{X}_i = - \zeta_{ik} x_k, \quad (118,18)$$

то коэффициенты ζ_{ik} симметричны:

$$\zeta_{ik} = \zeta_{ki}. \quad (118,19)$$

Поэтому можно представить \dot{X}_i в виде производных

$$\dot{X}_i = - \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (118,20)$$

от квадратичной функции

$$f = \frac{1}{2} \zeta_{ik} x_i x_k. \quad (118,21)$$

Воспользовавшись формулой (118,5) и помня, что $\beta_{ik} = \beta_{ki}$, имеем:
 $dS = \frac{\partial S}{\partial x_k} dx_k = - X_k dx_k = - \beta_{ki} x_i dx_k = - x_i d(\beta_{ik} x_k) = - x_i dX_i,$
откуда видно, что

$$- \frac{\partial S}{\partial X_i} = x_i, \quad (118,22)$$

где теперь энтропия предполагается выраженной в виде функции от величин X_i . Поэтому производную \dot{S} можно написать также и в виде

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i} \dot{X}_i = -x_i \dot{X}_i = x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = 2f$$

с f из (118,21). Сравнивая с (118,17), мы видим, что обе функции f (118,16) и (118,21) являются одной и той же величиной, но только выраженной через разные переменные.

Для системы, состоящей из тела, находящегося во внешней среде, можно преобразовать формулу (118,17), воспользовавшись тем, что изменение энтропии замкнутой системы при отклонении от равновесия равно $-R_{\min}/T_0$, где R_{\min} — минимальная работа, необходимая для перевода системы из равновесного состояния в данное (см. (20,8))¹⁾. Полагая также $R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$ (где E , S , V относятся к телу, а T_0 , P_0 — температура и давление среды), получим:

$$\dot{E} - T_0 \dot{S} + P_0 \dot{V} = -2fT_0. \quad (118,23)$$

В частности, если отклонение от равновесия происходит при постоянных (равных T_0 и P_0) температуре и давлении тела, то

$$\dot{\Phi} = -2fT, \quad (118,24)$$

а при постоянных температуре и объёме:

$$\dot{F} = -2fT. \quad (118,25)$$

§ 119. Диссипативная функция

Макроскопическое движение тел, погружённых во внешнюю среду, сопровождается, вообще говоря, необратимыми процессами трения, приводящими в конце концов к прекращению движения. Кинетическая энергия тел при этом переходит в тепло, или, как говорят, диссипируется.

Чисто механическое рассмотрение такого движения, очевидно, невозможно; поскольку энергия макроскопического движения переходит в энергию теплового движения молекул тела и среды, то такое рассмотрение требовало бы составления уравнений движения для всех этих частиц. Поэтому вопрос о возможности составления таких уравнений движения в среде, которые бы содержали лишь «макроскопические» координаты тел, относится к области статистики.

¹⁾ Благодаря этому соотношению между изменением энтропии и R_{\min} определение величин X_i можно написать также и в виде

$$X_i = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i}, \quad (118,3a)$$

которым иногда удобнее пользоваться, чем определением (118,3) (ср. (22,7)).

Эта задача, однако, не может быть решена в общем виде. Поскольку внутреннее движение атомов тела зависит не только от движения тела в данный момент времени, но и от предыдущей истории этого движения, в уравнения движения будут, вообще говоря, входить не только «макроскопические» координаты тел Q_1, Q_2, \dots, Q_s и их первые и вторые производные по времени, но и все производные высших порядков (точнее — некоторый интегральный оператор от координат). Функции Лагранжа для макроскопического движения системы при этом, конечно, не существует, и уравнения движения в различных случаях будут иметь совершенно различный характер.

Форма уравнений движения может быть установлена в общем виде для случая, когда можно считать, что заданием координат Q_i и скоростей \dot{Q}_i состояние системы в данный момент времени определяется полностью, и производными высших порядков можно пренебречь (более точно критерий малости должен устанавливаться в каждом конкретном случае). Кроме того, мы будем считать, что сами скорости \dot{Q}_i достаточно малы, так что их высшими степенями можно пренебрегать. Наконец, предположим, что движение, о котором идёт речь, представляет собой малые колебания около некоторых положений равновесия — случай, с которым в этой связи обычно и приходится иметь дело; при этом мы условимся считать координаты Q_i выбранными таким образом, чтобы в положении равновесия было $Q_i = 0$. Тогда кинетическая энергия системы $K(\dot{Q}_i)$ будет квадратичной функцией скоростей \dot{Q}_i , не зависящей от самих координат Q_i ; потенциальная же энергия $U(Q_i)$, связанная с действием внешних сил, будет квадратичной функцией координат Q_i .

Введем обобщённые импульсы P_i , определив их, как обычно, посредством

$$P_i = \frac{\partial K(\dot{Q}_i)}{\partial \dot{Q}_i}. \quad (119,1)$$

Эти равенства определяют импульсы в виде линейных комбинаций скоростей. Выразив при помощи них скорости через импульсы и подставив в кинетическую энергию, получим последнюю в виде квадратичной функции импульсов, причём будут иметь место равенства

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i}. \quad (119,2)$$

Если пренебречь процессами диссипации полностью, то уравнения движения будут обычными уравнениями механики, согласно которым производные импульсов по времени равны соответствующим обобщённым силам — $\frac{\partial U}{\partial Q_i}$:

$$\dot{P}_i = - \frac{\partial U}{\partial Q_i}. \quad (119,3)$$

Прежде всего отметим, что уравнения (119,2—3) находятся в формальном соответствии с установленным в § 118 принципом симметрии кинетических коэффициентов, если под введёнными там величинами x_1, x_2, \dots, x_{2s} понимать координаты Q_i и импульсы P_i . Действительно, минимальная работа, необходимая для приведения тел из состояния покоя в положениях равновесия в положения Q_i с импульсами P_i , есть $R_{\min} = K(P_i) + U(Q_i)$. Поэтому роль величин X_1, X_2, \dots, X_{2s} будут играть производные (см. примечание на стр. 397):

$$X_{Q_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial Q_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial Q_i},$$

$$X_{P_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial P_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial K}{\partial P_i},$$

а уравнения (119,2—3) будут соответствовать соотношениям (118,7), причём

$$\gamma_{Q_i P_i} = -T = -\gamma_{P_i Q_i}$$

в соответствии с правилом (118,14) (мы имеем здесь дело со случаем, когда одна из величин (Q_i) остаётся неизменной при изменении знака времени, а другая (P_i) — меняет знак).

В соответствии с общими соотношениями (118,7) мы можем теперь написать уравнения движения с учётом процессов диссипации, прибавив к правым сторонам равенств (119,2—3) некоторые дополнительные линейные комбинации величин X_{Q_i}, X_{P_i} , причём таким образом, чтобы была соблюдена требуемая симметрия кинетических коэффициентов. Легко, однако, видеть, что равенства (119,2) следует оставить неизменными; действительно, эти равенства представляют собой просто следствие определения импульсов (119,1), не имеющего отношения к наличию или отсутствию процессов диссипации. Тем самым устанавливается, что к равенствам (119,3) можно добавить линейные комбинации лишь величин X_{P_i} (т. е. производных $\frac{\partial K}{\partial P_i}$); в противном случае нарушится симметрия кинетических коэффициентов.

Таким образом, получаем систему равенств вида

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^s \gamma_{ik} \frac{\partial K}{\partial P_k},$$

где постоянные коэффициенты γ_{ik} связаны соотношениями

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \quad (119,4)$$

Заменив $\frac{\partial K}{\partial P_k} = \dot{Q}_k$, напомним окончательно:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^s \gamma_{ik} \dot{Q}_k. \quad (119,5)$$

Это и есть искомая система уравнений движения. Мы видим, что наличие процессов диссипации приводит в рассматриваемом приближении к появлению дополнительных «сил трения», линейно зависящих от скоростей движения. Вследствие соотношений (119,4) эти силы можно написать в виде производных по соответствующим скоростям от квадратичной функции

$$f = \frac{1}{2} \sum_{i, k} \gamma_{ik} \dot{Q}_i \dot{Q}_k, \quad (119,6)$$

называемой *диссипативной функцией*. Тогда

$$\dot{P}_i = - \frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}. \quad (119,7)$$

Введя функцию Лагранжа $L = K - U$, можно написать эти уравнения движения в форме

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}, \quad (119,8)$$

которая отличается от обычной формулы уравнений Лагранжа, стоящей в правой стороне производной от диссипативной функции.

Наличие трения приводит к уменьшению полной механической энергии $(K + U)$ движущихся тел. В соответствии с общими результатами § 118, скорость этого уменьшения определяется диссипативной функцией. Ввиду некоторого различия в обозначениях здесь и в § 118, покажем это заново. Имеем:

$$\frac{d}{dt} (K + U) = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial K}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \dot{Q}_i \right) = \sum_i \dot{Q}_i \left(\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right),$$

или, подставив (119,7) и имея в виду квадратичность диссипативной функции:

$$\frac{d}{dt} (K + U) = - \sum_i \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} = - 2f, \quad (119,9)$$

как и должно было быть.

Укажем в заключение, что в случае присутствия внешнего магнитного поля уравнения движения попрежнему имеют вид (119,5) с той лишь разницей, что вместо (119,4) будет:

$$\gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}).$$

Благодаря этому, однако, не будет существовать диссипативной функции, производные от которой определяли бы силы трения; поэтому уравнения движения не смогут быть написаны в виде (119,7).

§ 120. Временная корреляция флуктуаций нескольких величин

Полученные в § 117 результаты для функции временной корреляции для одной флуктуирующей величины могут быть обобщены на флуктуации, в которых отклоняется от своих равновесных значений одновременно несколько термодинамических величин x_1, x_2, \dots, x_n .

Аналогично определению (117,1) вводим функции корреляции

$$\varphi_{ik}(\tau) = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \quad (120,1)$$

Они тождественно удовлетворяют соотношениям

$$\varphi_{ik}(\tau) = \varphi_{ki}(-\tau) \quad (120,2)$$

(см. (118,11)).

Рассмотрим среднее значение $\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)}$ (X_k — величины (118,3)). Подставляя $X_k = \beta_{kl}x_l$, получим:

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)} = \beta_{kl}\varphi_{il}(\tau).$$

С другой стороны, вводя средние значения $\Xi_k(\tau)$ величин X_k и средние значения $\xi_k(\tau)$ величин x_k в момент $t+\tau$ при заданных значениях всех x_1, x_2, \dots в момент времени t , можно написать (ср. (117,6)):

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)} = \overline{x_i\xi_k(\tau)}.$$

Продифференцируем это равенство с обеих сторон по τ , после чего подставим для производных $\frac{d\Xi_k}{d\tau}$ выражения

$$\dot{\Xi}_k = -\zeta_{kl}\xi_l$$

с теми же коэффициентами, что и в (118,18). Имея в виду, что $\overline{x_i\xi_l(\tau)} = \varphi_{il}(\tau)$, получим систему уравнений

$$\beta_{kl}\frac{d\varphi_{il}}{d\tau} = -\zeta_{kl}\varphi_{il} \quad (\tau > 0), \quad (120,3)$$

определяющую зависимость функций φ_{ik} от τ ; следует помнить, что в таком виде эта система относится лишь к $\tau > 0$ (ср. § 117).

Для вычисления компонент Фурье функций φ_{ik} умножаем равенство (120,3) с обеих сторон на $e^{i\omega\tau}$ и интегрируем по $d\tau$ в пределах от 0 до ∞ . Интегрируя по частям и имея в виду, что $\varphi_{ik}(\infty) = 0$, находим:

$$-\beta_{kl}\varphi_{il}(0) - i\omega\beta_{kl}\int_0^\infty \varphi_{il}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau = -\zeta_{kl}\int_0^\infty \varphi_{il}(\tau)e^{i\omega\tau}d\tau.$$

Но согласно (109,8)

$$\varphi_{il}(0) = \overline{x_ix_l} = k\beta_{il}^{-1},$$

так что

$$(\zeta_{ki} - i\omega\beta_{ki}) \int_0^{\infty} \varphi_{li}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = k \delta_{ki}.$$

Отсюда имеем:

$$\int_0^{\infty} \varphi_{li} e^{i\omega\tau} d\tau = k (\zeta - i\omega\beta)_{li}^{-1},$$

где $(\zeta - i\omega\beta)_{li}^{-1}$ обозначает компоненты матрицы, обратной матрице $(\zeta - i\omega\beta)_{li}$. Заменяя τ на $-\tau$, ω на $-\omega$ и используя соотношение (120,2), получим:

$$\int_{-\infty}^0 \varphi_{li}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = k (\zeta + i\omega\beta)_{li}^{-1}.$$

Наконец, складывая оба равенства, получим формулу

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{li}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = k (\zeta - i\omega\beta)_{li}^{-1} + k (\zeta + i\omega\beta)_{li}^{-1}, \quad (120,4)$$

определяющую искомые компоненты Фурье и обобщающую, таким образом, формулу (117,9) ¹⁾.

Матрица величин β_{li} всегда симметрична. В отсутствии магнитного поля симметричны также и ζ_{li} , а потому и матрица $\zeta_{li} \pm i\omega\beta_{li}$, а следовательно, и её обратная.

Вместо формулы (117,3) будем теперь иметь соответственно:

$$\lim (x_{i\omega} x_{k\omega}^*) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{ik} e^{i\omega\tau} d\tau, \quad (120,5)$$

где мы ввели обозначение

$$x_{i\omega} = \frac{1}{\sqrt{T}} \int_0^T x_i(t) e^{i\omega t} dt, \quad (120,6)$$

1) Если имеется всего одна величина x , то имеем:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = \frac{k}{\zeta - i\omega\beta} + \frac{k}{\zeta + i\omega\beta} = \frac{2k\zeta}{\zeta^2 + \omega^2\beta^2}.$$

По определению величин α , β , ζ имеем в данном случае просто

$$X = \beta x, \quad \dot{X} = -\zeta x, \quad \dot{x} = -\alpha x;$$

поэтому $\zeta = \alpha\beta$. Имея также в виду, что средняя квадратичная флуктуация $\overline{x^2} = k/\beta$ (формула (109,8) с $\lambda = \beta/k$), получим снова выражение (117,9).

а \lim обозначает предел при стремлении промежутка времени T к бесконечности.

Подобно тому как это было сделано в конце § 117, можно представить полученные результаты в другом виде, введя новые величины Y_i согласно

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik}x_k + Y_i; \quad (120,7)$$

этими величинами можно пренебречь, когда x_k становятся больше своих средних флуктуаций. В точности аналогично тому, как это было сделано в § 117, получим после простого вычисления следующей формулу:

$$\lim (Y_{i\omega} Y_{k\omega}^*) = k(\zeta_{ik} + \zeta_{ki}). \quad (120,8)$$

Эти величины снова оказываются не зависящими от ω .

Наконец, укажем, что для величин y_i , определяемых согласно

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik}X_k + y_i, \quad (120,9)$$

имеет место аналогичная формула

$$\lim (y_{i\omega} y_{k\omega}^*) = k(\gamma_{ik} + \gamma_{ki}). \quad (120,10)$$

Эта формула очевидна без дополнительных вычислений, если заметить, что между величинами x_i и величинами X_i имеется взаимная связь: подобно тому как X_i есть производные от энтропии по x_i , так и, наоборот, величины x_i равны производным от энтропии по X_i .

Для практического использования формулы (120,8) и (120,10) обладают тем преимуществом, что в них входят компоненты самих матриц ζ_{ik} и γ_{ik} , а не обратных им.

В качестве примера применения полученных формул рассмотрим флуктуации одномерного осциллятора. Другими словами, рассмотрим тело, покоящееся в равновесном положении ($Q=0$), но способное совершать малые колебания по некоторой макроскопической координате Q . Благодаря флуктуациям координата Q будет в действительности испытывать отклонения от значения $Q=0$. Средний квадрат этого отклонения определяется непосредственно по коэффициенту в квазиупругой силе, действующей на тело при его отклонении. Именно, напомним потенциальную энергию осциллятора в виде

$$U = \frac{m\omega_0^2}{2} Q^2,$$

где m — его «масса» (т. е. коэффициент пропорциональности между обобщенным импульсом P и скоростью \dot{Q} : $P = m\dot{Q}$), а ω_0 — частота свободных колебаний (в отсутствии трения). Тогда средняя квадратичная флуктуация (ср. задачу 7, § 110) будет равна

$$\overline{Q^2} = \frac{kT}{m\omega_0^2}. \quad (120,11)$$

Большой интерес, однако, представляет вычисление «компонент Фурье» флуктуаций координаты, т. е. величин Q_ω . Сделаем это для общего случая, когда колебания осциллятора сопровождаются трением.

Уравнения движения осциллятора с трением гласят:

$$\dot{Q} = \frac{P}{m}, \quad (120,12)$$

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m}, \quad (120,13)$$

где $-\gamma P/m = -\gamma \dot{Q}$ есть «сила трения». Как было объяснено в предыдущем параграфе, если рассматривать Q и P как величины x_1 и x_2 , то соответствующими X_1 и X_2 будут: $m\omega_0^2 Q/T$ и P/mT . Уравнения (120,12—13) играют при этом роль соотношений $x_i = -\gamma_{ik} X_k$, так что

$$\gamma_{11} = 0, \quad \gamma_{12} = -\gamma_{21} = -T, \quad \gamma_{22} = \gamma T.$$

Чтобы применить эти уравнения к флуктуациям, переписываем (120,13) в виде

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m} + y; \quad (120,14)$$

уравнение же (120,12), являющееся определением импульса, следует оставить неизменным. Согласно формуле (120,10) непосредственно получаем:

$$\lim |y_\omega|^2 = 2k\gamma_{22} = 2\gamma kT.$$

Наконец, для того чтобы найти отсюда искомые Q_ω , пишем, подставляя $P = m\dot{Q}$ в (120,14)¹⁾:

$$m\ddot{Q} + \gamma\dot{Q} + m\omega_0^2 Q = y. \quad (120,15)$$

Умножая это равенство на $e^{i\omega t}$ и интегрируя по времени, найдём:

$$(-m\omega^2 - i\omega\gamma + m\omega_0^2)Q_\omega = y_\omega,$$

откуда окончательно:

$$\lim |Q_\omega|^2 = \frac{2\gamma kT}{m^2 (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}. \quad (120,16)$$

¹⁾ Рассматривая (120,15) как «уравнение движения» флуктуирующего осциллятора, величину y называют иногда действующей на осциллятор «случайной силой».

ГЛАВА XIII

СИММЕТРИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ТЕЛ

§ 121. Симметрия по расположению частиц в теле

В этой главе мы рассмотрим различные свойства симметрии, которыми может обладать макроскопическое тело. Мы начнём с изучения наиболее распространённых свойств симметрии, заключающихся в симметрии расположения частиц в теле.

Движущиеся атомы и молекулы не занимают точно определённых мест в теле, и для строгого статистического описания их расположения нужно ввести «функцию плотности» $\rho(x, y, z)$, определяющую вероятность различных положений частиц: ρdV есть вероятность отдельной частице находиться в элементе объёма dV . Свойства симметрии расположения частиц определяются теми преобразованиями координат (переносами, поворотами, отражениями), которые оставляют функцию $\rho(x, y, z)$ неизменной. Совокупность всех таких «преобразований симметрии» данного тела составляет его так называемую *группу симметрии*.

Если тело состоит из различных атомов, то функция ρ должна быть определена для каждого сорта атомов в отдельности; это обстоятельство, однако, для нас не имеет значения, так как все эти функции в реальном теле будут фактически иметь одинаковую симметрию. Для этой же цели могла бы служить также функция ρ , определённая как полная электронная плотность, создаваемая всеми атомами в каждой точке.

Наиболее высокой симметрией обладают *изотропные тела* — тела, свойства которых по всем направлениям одинаковы; сюда относятся газы и жидкости (и аморфные твёрдые тела). Очевидно, у такого тела для каждой частицы все её положения в пространстве во всяком случае должны быть равновероятными, т. е. должно быть $\rho = \text{const}^1$). Действительно, если бы некоторые положения частиц были более вероятны, чем другие, то свойства тела по раз-

¹) Подчеркнём, однако, уже здесь, что условие $\rho = \text{const}$ само по себе ещё отнюдь не обеспечивает фактической изотропии тела. Тело может иметь постоянную функцию плотности и в то же время быть анизотропным в силу других своих свойств — см. § 122.

личным направлениям (например, по направлению, проходящему через какие нибудь два максимума вероятности, и по направлению, не проходящему через них) были бы различны.

Напротив, в *анизотропных твёрдых кристаллах* функция плотности отнюдь не сводится к постоянной. Она представляет собой в этом случае тройко-периодическую функцию (с периодами, равными периодам кристаллической решётки) и имеет резкие максимумы в точках, соответствующих узлам решётки. Наряду с трансляционной симметрией решётка (т. е. функция $\rho(x, y, z)$) обладает, вообще говоря, симметрией также и по отношению к различным поворотам и отражениям. Узлы, которые могут быть совмещены друг с другом путём какого-либо преобразования симметрии, называются *эквивалентными*. Типы симметрии кристаллов будут подробно рассмотрены в § 123—128.

Принципиальный интерес имеет вопрос о том, не могут ли существовать в природе тела, у которых функция плотности зависела бы не от всех трёх, а лишь от одной или двух координат. Так, тело с $\rho = \rho(x)$ можно было бы представлять себе как состоящее из правильным образом расположенных друг относительно друга параллельных плоскостей (перпендикулярных к оси x), в каждой из которых, однако, атомы расположены беспорядочным образом. При $\rho = \rho(x, y)$ атомы были бы расположены беспорядочным образом вдоль параллельных оси z прямых, в то время как сами эти прямые располагались бы правильным образом друг относительно друга.

Для исследования этого вопроса рассмотрим смещения, испытываемые малыми участками тела в результате непрерывно происходящих флуктуаций. Ясно, что если такие смещения будут неограниченно возрастать с увеличением размеров тела, то это автоматически приведёт к «размыванию» функции ρ , т. е. возникнет противоречие со сделанным предположением. Другими словами, могут осуществляться лишь такие распределения ρ , для которых среднее смещение остаётся конечным при сколь угодно больших размерах тела.

Проверим, прежде всего, что это условие выполняется для обычного кристалла. Обозначим посредством $\mathbf{u}(x, y, z)$ вектор флуктуационного смещения малого участка с координатами x, y, z и представим \mathbf{u} в виде ряда Фурье

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{r}} \mathbf{u}_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}}; \quad (121,1)$$

в этом ряде будут присутствовать члены лишь с не слишком большими волновыми векторами ($f \lesssim 1/d$, где d — линейные размеры смещающегося участка). Будем рассматривать флуктуации \mathbf{u} при постоянной температуре; их вероятность определяется тогда формулами (115,1—2).

Для вычисления ΔF_{Π} мы должны разложить $F - \bar{F}$ по степеням смещения. При этом в разложение войдут не сама функция $u(x, y, z)$, а лишь её производные (ср. § 115), поскольку $F - \bar{F}$ должно обращаться в нуль при $u = \text{const}$, что соответствует простому смещению тела как целого. Что касается различных производных от u по координатам, то, прежде всего, очевидно, что линейные по ним члены в разложении должны отсутствовать: в противном случае F не могло бы иметь минимума при $u = 0$. Далее, вследствие малости волновых векторов \mathbf{f} в разложении свободной энергии можно ограничиться членами, квадратичными по первым производным от u , пренебрегая членами, содержащими производные высших порядков. В результате мы найдем, что ΔF_{Π} имеет вид

$$\Delta F_{\Pi} = V \sum_{\mathbf{f}} |u_{\mathbf{f}}|^2 \varphi_{\Pi}(f_x, f_y, f_z),$$

где $\varphi_{\Pi}(f_x, f_y, f_z)$ — квадратичная функция компонент вектора \mathbf{f} . Отсюда следует, что средний квадрат флуктуации $u_{\mathbf{f}}$ будет:

$$\overline{|u_{\mathbf{f}}|^2} \sim \frac{kT}{V} \frac{1}{\varphi_{\Pi}(f_x, f_y, f_z)},$$

а для среднего квадрата полного смещения u получим:

$$\overline{u^2} = \sum_{\mathbf{f}} \overline{|u_{\mathbf{f}}|^2} \sim kT \int \int \int \frac{df_x df_y df_z}{\varphi_{\Pi}(f_x, f_y, f_z)} \quad (121,2)$$

(суммирование по \mathbf{f} заменяется обычным образом умножением на $\sim V df_x df_y df_z$ и интегрированием). Этот интеграл сходится на нижнем пределе ($\mathbf{f} \rightarrow 0$) как первая степень f . Таким образом, средний квадрат флуктуационного смещения оказывается, как и должно было быть, конечной величиной, не зависящей от объёма тела.

Рассмотрим, далее, тело с функцией плотности $\rho = \rho(x)$. Поскольку в направлениях осей y и z в таком теле $\rho = \text{const}$, то никакое смещение вдоль этих осей не может «размазать» функцию плотности, а потому не представляет для нас интереса. Мы должны, следовательно, рассматривать только смещение u_x . Далее, легко видеть, что первые производные $\frac{\partial u_x}{\partial y}$, $\frac{\partial u_x}{\partial z}$ вообще не могут входить в разложение свободной энергии. Действительно, если повернуть тело как целое вокруг оси y или z , то эти производные изменятся, между тем как свободная энергия должна, очевидно, остаться неизменной. Таким образом, в разложении $F - \bar{F}$ мы должны рассмотреть следующие квадратичные по смещению члены:

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2$$

(производные по y и z должны входить в симметрической комбинации вследствие полной симметрии в плоскости y, z). При подстановке (121,1) они дадут соответственно члены вида

$$|u_{xf}|^2 f_x^2, \quad |u_{xf}|^2 (f_y^2 + f_z^2) f_x, \quad |u_{xf}|^2 (f_y^2 + f_z^2)^2.$$

Хотя последние два выражения содержат более высокие степени компонент волнового вектора, чем первое, но они могут быть одинакового порядка величины с ним, поскольку об относительной величине f_x и f_y, f_z заранее ничего не известно.

Таким образом, изменение свободной энергии будет иметь вид

$$\Delta F_{\Pi} = V \sum_f |u_{xf}|^2 \varphi_{\Pi}(f_x, f_y^2 + f_z^2), \quad (121,3)$$

где φ_{Π} — квадратичная функция двух переменных: f_x и $f_y^2 + f_z^2$. Вместо (121,2) будем теперь иметь:

$$\overline{u_x^2} \sim kT \int \int \int \frac{df_x df_y df_z}{\varphi_{\Pi}(f_x, f_y^2 + f_z^2)}. \quad (121,4)$$

Но этот интеграл, как легко видеть, логарифмически расходится при $f \rightarrow 0$.

Расходимость средней флуктуации смещения u_x означает, что точка, к которой относится определённое значение $\rho(x)$, может смещаться на очень большие расстояния; другими словами, плотность $\rho(x)$ «размажется» по всему телу, так что никакая функция $\rho = \rho(x)$ (кроме тривиальной $\rho = \text{const}$) оказывается невозможной.

Аналогичные рассуждения в случае тела с $\rho = \rho(x, y)$ приводят к следующему выражению для средних квадратов смещений u_x, u_y :

$$\overline{u_x^2}, \overline{u_y^2} \sim kT \int \int \int \frac{df_x df_y df_z}{\varphi_{\Pi}(f_x, f_y, f_z^2)}. \quad (121,5)$$

Этот интеграл, как легко видеть, сходится, так что флуктуации остаются конечными. Таким образом, тело с такой функцией плотности принципиально могло бы существовать; не известно, однако, существуют ли фактически в природе такие тела.

§ 122. Симметрия по ориентации молекул

Мы уже отмечали, что условие $\rho = \text{const}$ есть необходимое, но отнюдь не достаточное условие изотропности тела. Это ясно видно из следующего примера. Представим себе тело, состоящее из молекул удлинённой формы, причём все положения в пространстве молекулы как целого (её центра инерции) равновероятны, но оси молекул ориентированы преимущественно в одну сторону. Ясно, что такое тело будет анизотропным, несмотря на то, что для каждого из входящих в состав молекулы атомов будет $\rho = \text{const}$.

Свойство, о симметрии которого при этом идёт речь, есть, очевидно, взаимная корреляция между положениями различных атомов. Пусть $\rho_{12} dV_2$ есть вероятность нахождения атома номер 2 в элементе объёма dV_2 при заданном положении атома номер 1 (при этом обычно речь идёт об атомах различного сорта); ρ_{12} есть функция от радиуса-вектора \mathbf{r}_{12} между обоими атомами, и свойства симметрии этой функции определяют симметрию тела (у которого $\rho = \text{const}$).

Постоянство функции плотности ρ означает, что перемещение частей тела друг относительно друга (без изменения их объёма) не приводит к какому-либо изменению равновесного состояния тела, т. е. изменению его термодинамических величин. Это есть как раз то свойство, которое характеризует жидкости (как и газы). Поэтому следует думать, что телами с $\rho = \text{const}$ и анизотропной функцией $\rho_{12}(\mathbf{r}_{12})$ являются так называемые *жидкие кристаллы* — анизотропные текущие тела.

При изменении длины вектора \mathbf{r}_{12} и сохранении его направления функции ρ_{12} не обнаруживают, разумеется, никакой периодичности (хотя и могут испытывать колебания). Другими словами, эти функции не обладают трансляционной симметрией, и их группы симметрии могут складываться лишь из различных поворотов и отражений, т. е. представляют собой так называемые *точечные группы*¹⁾.

Рассматривая жидкие кристаллы как тела с анизотропной корреляцией ρ_{12} , мы можем, таким образом, сказать, что возможные типы их симметрии классифицируются по точечным группам. При этом порядок осей симметрии, входящих в эти группы, может быть произвольным. Возможны, в частности, жидкие кристаллы с осью полной аксиальной симметрии (группы C_∞ , $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞ , $D_{\infty h}$ ²⁾); принято считать, что все известные жидкие кристаллы относятся именно к этим типам, хотя надо иметь в виду, что оптические наблюдения не дают возможности отличить ось полной аксиальной симметрии от оси порядка $n > 2$.

Наконец, упомянем, что у обычных изотропных жидкостей тоже существует два различных типа симметрии. Если жидкость состоит из вещества, не имеющего стереоизомеров, то она полностью симметрична не только по отношению к повороту на любой угол вокруг любой оси, но и по отношению к отражению в любой плоскости; другими словами, её группа симметрии есть полная группа вращений вокруг точки, дополненная центром симметрии (группа K_h). Если же вещество имеет две стереоизомерные формы, причём жидкость содержит молекулы обоих изомеров в различных количествах,

1) См., например, «Квантовая механика», часть 1, § 90.

2) Напомним, что в качестве групп симметрии отдельной молекулы могут осуществляться из числа этих групп лишь $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$ (см. «Квантовая механика», часть 1, § 95).

то жидкость не будет обладать центром симметрии (а потому не будет допускать и отражений в плоскостях); её группа симметрии будет просто полной группой вращений вокруг точки (группа K).

§ 123. Элементы симметрии кристаллической решётки

Приступая к изучению симметрии кристаллической решётки, следует начать с выяснения того, из каких элементов эта симметрия может складываться.

Основу симметрии кристаллической решётки составляет её пространственная периодичность — свойство совмещаться сама с собой при параллельных переносах (или, как говорят, *трансляциях*) на определённые расстояния в определённых направлениях¹⁾; о трансляционной симметрии подробно будет идти речь в следующем параграфе.

Наряду с трансляционной симметрией решётка может обладать также и симметрией по отношению к различным поворотам и отражениям; соответствующие элементы симметрии (*оси и плоскости симметрии, зеркально-поворотные оси*) — те же, которыми могут обладать и симметричные тела конечных размеров²⁾.

Сверх того, однако, кристаллическая решётка может обладать ещё и особого рода элементами симметрии, представляющими собой комбинации параллельных переносов с поворотами и отражениями. Рассмотрим сначала комбинации трансляций с осями симметрии. Комбинирование оси симметрии с параллельным переносом вдоль направления, перпендикулярного к оси, не приводит к новым типам элементов симметрии. Легко убедиться в том, что поворот на некоторый угол с последующим переносом в перпендикулярном к оси направлении равносителен простому повороту на тот же угол вокруг другой оси, параллельной первой. Комбинирование же поворота вокруг оси с параллельным переносом вдоль этой же оси приводит к элементам симметрии нового типа — *винтовым осям*. Решётка обладает винтовой осью n -го порядка, если она совмещается сама с собой при повороте вокруг оси на угол $2\pi/n$ и одновременном переносе на определённое расстояние d вдоль этой же оси.

Произведя n раз поворот с переносом вокруг винтовой оси n -го порядка, мы в результате просто сдвинем решётку вдоль оси на расстояние, равное nd . Таким образом, при наличии винтовой оси решётка во всяком случае должна обладать и простой периодичностью вдоль этой оси с периодом, не большим, чем nd . Это значит,

1) Кристаллическую решётку надо при этом представлять себе как бесконечную, отвлекаясь от наличия у кристалла внешней огранки.

2) См., например, «Квантовая механика», часть 1, § 88.

что винтовая ось n -го порядка может быть связана только с переносами на расстояния

$$d = \frac{p}{n} a \quad (p = 1, 2, \dots, n-1),$$

где a — наименьший период решётки в направлении оси. Так, винтовая ось 2-го порядка может быть только одного типа — с переносом на половину периода; винтовые оси 3-го порядка могут быть связаны с переносом на $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$ периода и т. д.

Аналогично можно скомбинировать трансляции с плоскостью симметрии. Отражение в плоскости вместе с трансляцией вдоль направления, перпендикулярного к плоскости, не приводит к новым элементам симметрии, так как такое преобразование, как легко убедиться, равносильно простому отражению в другой плоскости, параллельной первой. Комбинирование же отражения с переносом вдоль направления, лежащего в самой плоскости отражения, приводит к новому типу элементов симметрии — так называемым *плоскостям зеркального скольжения*. Именно, решётка обладает плоскостью зеркального скольжения, если она совмещается сама с собой при отражении в этой плоскости и одновременном переносе на определённое расстояние d в определённом направлении, лежащем в этой же плоскости.

Двукратное отражение в плоскости зеркального скольжения приводит к простому переносу на расстояние $2d$. Поэтому ясно, что решётка может обладать только такими плоскостями зеркального скольжения, в которых величина трансляции равна $d = a/2$, где a — длина наименьшего периода решётки в направлении этой трансляции.

Что касается зеркально-поворотных осей, то их комбинирование с трансляциями не приводит к новым типам элементов симметрии. Действительно, всякий перенос в этом случае можно разложить на две части, из которых одна перпендикулярна к оси, а другая параллельна ей, т. е. перпендикулярна к плоскости отражения. Поэтому зеркально-поворотное преобразование с последующим переносом всегда эквивалентно такому же простому преобразованию вокруг другой зеркально-поворотной оси, параллельной первой.

§ 124. Решётка Бравэ

Трансляционные периоды решётки можно изображать векторами a , направленными вдоль соответствующего параллельного переноса и по величине равными длине переноса. Кристаллическая решётка обладает бесконечным множеством различных трансляционных периодов. Однако не все эти периоды независимы друг от друга. Именно, в кристаллической решётке можно всегда выбрать в качестве основных три (соответственно числу измерений пространства) периода, не лежащих в одной плоскости. Тогда всякий другой период

можно будет представить в виде геометрической суммы трёх векторов, из которых каждый является целым кратным одного из основных периодов. Если основные периоды обозначать посредством \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , то произвольный период \mathbf{a} будет иметь вид

$$\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (124,1)$$

где n_1 , n_2 , n_3 — любые целые положительные или отрицательные числа, включая нуль.

Выбор основных периодов отнюдь не является однозначным. Напротив, эти периоды можно выбрать бесчисленным множеством способов. Пусть \mathbf{a}'_1 , \mathbf{a}'_2 , \mathbf{a}'_3 — основные периоды; введём вместо них другие периоды \mathbf{a}'_1 , \mathbf{a}'_2 , \mathbf{a}'_3 согласно формулам

$$\mathbf{a}'_i = \sum_k \alpha_{ik} \mathbf{a}_k \quad (i, k = 1, 2, 3), \quad (124,2)$$

где α_{ik} — некоторые целые числа. Если новые периоды \mathbf{a}'_i также являются основными, то, в частности, прежние периоды \mathbf{a}_i должны выражаться через \mathbf{a}'_i в виде линейных функций с целыми коэффициентами; тогда и всякий другой период решётки сможет быть выражен через \mathbf{a}'_i . Другими словами, если выразить из (124,2) \mathbf{a}_i через \mathbf{a}'_i , то мы должны получить формулы типа $\mathbf{a}_i = \sum_k \beta_{ik} \mathbf{a}'_k$ опять с целыми β_{ik} .

Но, как известно, определитель $|\beta_{ik}|$ равен обратной величине определителя $|\alpha_{ik}|$. Поскольку оба должны быть целыми, отсюда следует, что необходимым и достаточным условием того, чтобы α'_i были основными периодами, является равенство

$$|\alpha_{ik}| = \pm 1. \quad (124,3)$$

Выберем какой-нибудь из узлов решётки и отложим от него три основных периода. Построенный на этих трёх векторах параллелепипед называется элементарной ячейкой решётки. Вся решётка может быть тогда представлена в виде совокупности таких правильно уложенных параллелепипедов. Все элементарные ячейки, очевидно, в точности одинаковы по своим свойствам; они имеют одинаковую форму и объём, и в каждой из них находится одинаковое число одинаково расположенных атомов каждого рода.

Во всех вершинах элементарных ячеек находятся, очевидно, одинаковые атомы. Все эти вершины представляют собой, другими словами, эквивалентные узлы, причём каждый из них может быть совмещён с любым другим посредством параллельного переноса на один из периодов решётки. Совокупность всех таких эквивалентных узлов, которые могут быть совмещены друг с другом путём параллельного переноса, образует так называемую *решётку Бравэ* кристалла. Очевидно, что решётка Бравэ не включает в себя всех вообще узлов кристаллической решётки. Больше того, она даже не включает в себя,

вообще говоря, всех эквивалентных узлов, так как в решётке могут существовать такие эквивалентные узлы, которые могут совмещаться друг с другом только при преобразованиях, содержащих повороты или отражения.

Решётку Бравэ можно построить, выделив какой-нибудь из узлов кристаллической решётки и производя все возможные параллельные переносы. Выбрав в качестве исходного другой узел (не входящий в первую решётку Бравэ), мы получили бы решётку Бравэ, смещённую относительно первой. Поэтому ясно, что кристаллическая решётка представляет собой, вообще говоря, несколько решёток Бравэ, вдвинутых одна в другую; каждая из них соответствует определённому сорту и расположению атомов, причём все эти решётки, рассматриваемые как системы точек, т. е. чисто геометрически, совершенно тождественны.

Вернёмся снова к элементарным ячейкам. Соответственно произвольности в выборе основных периодов неоднозначным является также и выбор элементарной ячейки. Элементарная ячейка может быть построена на любых основных периодах. Получающиеся таким образом ячейки обладают, конечно, различной формой; объём же всех их оказывается одинаковым. В этом проще всего убедиться следующим образом. Из предыдущего ясно, что каждая элементарная ячейка содержит по одному из узлов, принадлежащих к каждой из решёток Бравэ, которые можно построить в данном кристалле. Следовательно, число элементарных ячеек в данном объёме всегда равно числу атомов какого-либо определённого сорта и расположения, т. е. не зависит от выбора ячейки. Поэтому не зависит от выбора ячейки и объём каждой из них, равный общему объёму, делённому на число ячеек.

§ 125. Кристаллические системы

Мы займёмся теперь рассмотрением всех возможных типов симметрии решёток Бравэ.

Предварительно докажем общую теорему, касающуюся симметрии кристаллических решёток по отношению к поворотам. Выясним, какими осями симметрии может обладать решётка. Пусть A (рис. 52) есть один из узлов решётки Бравэ, через который проходит (перпендикулярно к плоскости рисунка) ось симметрии. Если B есть другой узел, отстоящий от A на один из трансляционных периодов, то через B должна проходить другая такая же ось симметрии.

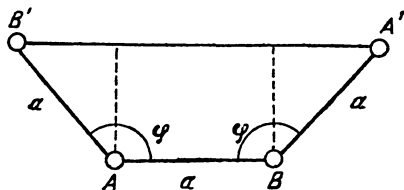


Рис. 52.

Произведём теперь поворот вокруг оси, проходящей через A , на угол $\varphi = 2\pi/n$ (n — порядок оси). Тогда точка B вместе с прохо-

дящей через неё осью займёт положение B' . Аналогично поворот вокруг B переводит точку A в A' . По условиям построения точки A' и B' относятся к той же решётке Бравэ и потому могут быть совмещены друг с другом посредством параллельного переноса. Поэтому расстояние $A'B'$ тоже должно быть трансляционным периодом решётки. Если a есть кратчайший период в данном направлении, то расстояние $A'B'$ должно быть, следовательно, равно ap с целым p . Из рисунка мы видим, что это приводит к уравнению

$$a + 2a \sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) = a - 2a \cos \varphi = ap$$

или

$$\cos \varphi = \frac{1-p}{2}.$$

Поскольку $|\cos \varphi| \leq 1$, то p может быть здесь равным 3, 2, 1, 0, —1. Эти значения приводят соответственно к $\varphi = 2\pi/n$ с $n = 2, 3, 4, 6, 1$. Таким образом, кристаллическая решётка может обладать осями симметрии только 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков.

Перейдём теперь к изучению возможных типов симметрии решётки Бравэ по отношению к поворотам и отражениям. Эти типы симметрии носят название *кристаллических систем* или *сингоний*. Каждая из них представляет собой определённую совокупность осей и плоскостей симметрии, т. е. является одной из так называемых точечных групп¹⁾.

Легко видеть, что каждый узел решётки Бравэ представляет собой её центр симметрии. Действительно, каждому атому в решётке Бравэ соответствует другой атом, расположенный на одной прямой с данным узлом и первым атомом таким образом, что оба атома находятся на равных расстояниях от узла. Если центр симметрии является единственным (кроме трансляций) элементом симметрии решётки Бравэ, имеет место так называемая

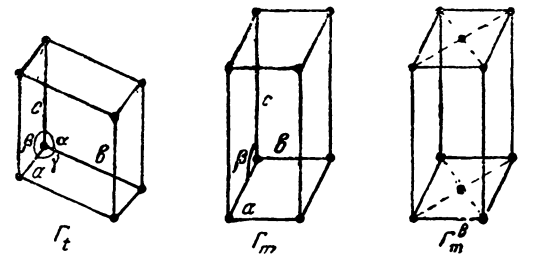
1. Триклинная система. Эта система, наименее симметричная из всех, соответствует точечной группе C_2 . Узлы триклинной решётки Бравэ расположены в вершинах одинаковых параллелепипедов с произвольными длинами рёбер и углами между ними; один из таких параллелепипедов изображён на рис. 53.

Решётки Бравэ принято обозначать особыми символами; решётка триклинной системы обозначается как Γ_t .

2. Моноклинная система является следующей по степени симметричности. Её элементы симметрии — ось второго порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии, т. е. эта система представляет собой точечную группу C_{2h} . Это есть симметрия, которой обладает прямой параллелепипед с произвольным основанием. Решётка

¹⁾ О точечных группах см., например, «Квантовая механика», часть 1, § 90.

Бравэ этой системы может осуществляться двумя способами. В первом случае — так называемая простая моноклинная решётка Бравэ (Γ_m) — узлы расположены в вершинах прямых параллелепипедов с произвольным основанием. Во втором случае — решётка с центрированными основаниями (Γ_m^b) — узлы расположены не только в вершинах, но и в центрах противоположных прямоугольных граней параллелепипедов.



3. Ромбическая (или ортогональная) система соответствует точечной группе D_{2h} . Это есть симметрия прямоугольного параллелепипеда с произвольными длинами ребёр. К ромбической системе относятся четыре вида решёток Бравэ. В простой ромбической решётке (Γ_0) узлы расположены в вершинах прямоугольных параллелепипедов с произвольными длинами ребёр. В решётке с центрированными основаниями (Γ_0^b) узлы находятся также в центрах двух противоположных граней каждого параллелепипеда. Далее, в объёмно-центрированной решётке (Γ_0^v) узлы находятся в вершинах и центрах

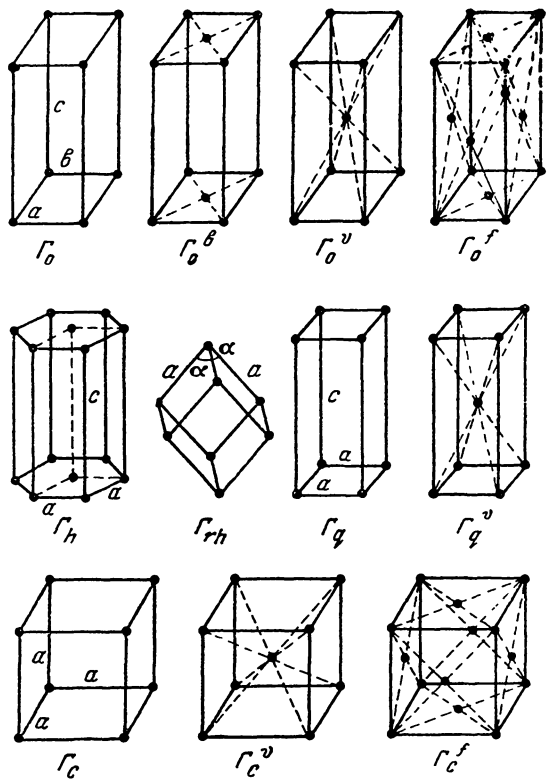


Рис. 53.

параллелепипедов и, наконец, в грани-центрированной решётке (Γ_0^f) узлы находятся кроме вершин также и в центрах всех граней.

4. Тетрагональная (или квадратная) система представляет собой точечную группу D_{4h} ; это есть симметрия, которой обла-

дает прямая призма с квадратным основанием. Решётки Бравэ этой системы могут осуществляться двумя способами. Именно, существуют простая и объёмно-центрированная тетрагональная решётки Бравэ (обозначаемые соответственно, как Γ_q и Γ_q^v) с узлами, расположенными соответственно по вершинам и по вершинам и центрам прямых призм с квадратными основаниями.

5. Ромбоэдрическая (или тригональная) система соответствует точечной группе D_{3d} ; такой симметрией обладает ромбоэдр (фигура, получающаяся при растяжении или сжатии куба вдоль его пространственной диагонали). В единственной возможной в этой системе решётке Бравэ (Γ_{rh}) узлы расположены в вершинах ромбоэдров.

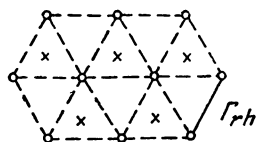
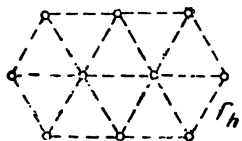


Рис. 54.

6. Гексагональная система соответствует точечной группе D_{6h} ; такой симметрией обладает правильная шестигранная призма. Решётка Бравэ этой системы (Γ_h) может быть осуществлена только одним способом — именно узлы её расположены в вершинах правильных шестигранных призм и в центрах их шестиугольных оснований. Полезно указать на следующее различие между ромбоэдрической и гексагональной решётками Бравэ. И в той и в другой узлы расположены в плоскостях, перпендикулярных к оси 6-го (или 3-го) порядка

таким образом, что образуют сетку из равносторонних треугольников. Но в гексагональной решётке в последовательных (вдоль оси C_6) таких плоскостях узлы расположены непосредственно друг над другом (на рис. 54 эти плоскости изображены в плане). В ромбоэдрической же решётке в каждой следующей плоскости узлы расположены над центрами треугольников, образованных узлами предыдущей плоскости (кружки и крестики на рис. 54).

7. Кубическая система соответствует точечной группе O_h ; это есть симметрия куба. К этой системе относятся три типа решёток Бравэ: простая кубическая (Γ_c), объёмно-центрированная (Γ_c^v) и грани-центрированная (Γ_c^f).

В последовательности систем триклинной, моноклинной, ромбической, тетрагональной и кубической каждая обладает большей симметрией, чем все предыдущие. Другими словами, каждая следующая из них содержит в себе все элементы симметрии, содержащиеся в предыдущих. Ромбоэдрическая система обладает в том же смысле симметрией более высокой, чем моноклинная, и в то же время более низкой, чем симметрия кубической и гексагональной систем: её элементы симметрии содержатся и в той и в другой. Наиболее симметричными являются именно эти две последние системы.

Укажем ещё на следующее обстоятельство. На первый взгляд могло бы показаться, что возможны ещё некоторые типы решёток Бравэ, кроме перечисленных четырнадцати. Так, если к простой тетрагональной решётке присоединить ещё по узлу в центрах противоположных квадратных оснований призму, то решётка имела бы при этом попрежнему тетрагональную симметрию. Легко, однако, видеть, что мы при этом не получили бы новой решётки Бравэ. Действительно, соединив узлы такой решётки указанным на рис. 55 (пунктирными линиями) способом, мы увидим, что новая решётка является попрежнему простой тетрагональной. Легко убедиться, что то же самое имеет место и во всех других подобных случаях.

Параллелепипеды решётки Бравэ, изображённые на рис. 53, сами по себе обладают всеми элементами симметрии той системы, к кото-

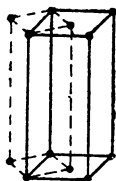


Рис. 55.

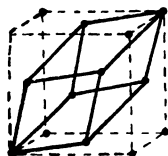
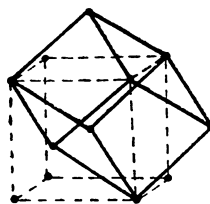


Рис. 56.



рой они относятся. Необходимо, однако, иметь в виду, что во всех случаях, за исключением только простых решёток Бравэ, эти параллелепипеды не являются элементарными ячейками: периоды, на которых они построены, не являются основными. В качестве основных периодов в грани-центрированных решётках Бравэ можно выбрать векторы из какой-нибудь вершины параллелепипеда к центрам граней; в объёмно-центрированной — из вершины в центры параллелепипедов и т. п. На рис. 56 изображены элементарные ячейки для кубических решёток Γ_c^f и Γ_c^v ; эти ячейки представляют собой ромбоэдры и отнюдь не обладают сами по себе всеми элементами симметрии кубической системы.

Для того чтобы полностью определить триклинную решётку Бравэ, необходимо указать шесть величин: длины рёбер её параллелепипедов и углы между ними; в моноклинной достаточно уже четырёх величин, так как два из углов между рёбрами всегда прямые и т. д. Аналогичным образом легко найти, что решётки Бравэ различных систем определяются следующим числом величин (длин рёбер параллелепипедов или углов между ними):

Триклинная	6	Ромбоэдрическая	2
Моноклинная	4	Гексагональная	2
Ромбическая	3	Кубическая	1
Тетрагональная	2		

§ 126. Кристаллические классы

В целом ряде явлений, которые можно назвать макроскопическими, кристалл ведёт себя как однородное сплошное тело. Макроскопические свойства кристалла зависят только от направления в нём. Так, особенности прохождения света через кристалл зависят только от направления луча света; тепловое расширение кристалла происходит, вообще говоря, различно по разным направлениям; наконец, упругие деформации кристалла под влиянием тех или иных внешних сил также зависят от направлений.

С другой стороны, симметрия кристаллов приводит к эквивалентности различных направлений в нём. Вдоль этих эквивалентных направлений все макроскопические свойства кристалла будут в точности одинаковыми. Мы можем, следовательно, сказать, что макроскопические свойства кристалла определяются симметрией направлений в нём. Если, например, кристалл обладает центром симметрии, то всякому направлению в нём будет эквивалентно прямо противоположное.

Трансляционная симметрия решётки не приводит к эквивалентности каких-либо направлений — параллельные переносы вообще не меняют направлений. По этой же причине для симметрии направлений несущественно различие между винтовыми и простыми осями симметрии или между простыми плоскостями симметрии и плоскостями зеркального скольжения.

Таким образом, симметрия направлений, а потому и макроскопических свойств кристалла определяется совокупностью его осей и плоскостей симметрии, причём винтовые оси и плоскости скольжения надо рассматривать как простые оси и плоскости. Такие совокупности элементов симметрии называются *кристаллическими классами*.

Как мы уже знаем, реальный кристалл можно рассматривать как совокупность нескольких решёток Бравэ одинакового типа, вдвинутых друг в друга. Благодаря такому наложению решёток Бравэ симметрия реального кристалла, вообще говоря, отличается от симметрии с соответствующей решётки Бравэ.

В частности, совокупность элементов симметрии класса данного кристалла отличается, вообще говоря, от его системы. Очевидно, что присоединение к решётке Бравэ новых узлов может привести только к исчезновению некоторых из её осей или плоскостей симметрии, но не к появлению новых. Поэтому кристаллический класс содержит меньше — или в крайнем случае столько же — элементов симметрии, чем соответствующая ему система, т. е. совокупность осей и плоскостей симметрии решётки Бравэ данного кристалла.

Из сказанного вытекает способ нахождения всех классов, относящихся к данной системе. Для этого надо найти все точечные группы, содержащие все или только некоторые из элементов симметрии системы. При этом, однако, может оказаться, что какая-либо из получающихся таким образом точечных групп состоит из элементов сим-

метрии, содержащихся не только в одной, но в нескольких системах. Так, мы видели в предыдущем параграфе, что центром симметрии обладают все решётки Бравэ. Поэтому точечная группа C_4 содержится во всех системах. Тем не менее распределение кристаллических классов по системам оказывается обычно с физической точки зрения однозначным. Именно, каждый класс должен быть отнесён к наименее симметричной из всех тех систем, в которых он содержится. Так, класс C_4 должен быть отнесён к триклинной системе, не обладающей никакими другими элементами симметрии, кроме центра инверсии. При таком способе распределения классов кристалл, обладающий некоторой решёткой Бравэ, никогда не будет относиться к классу, для осуществления которого достаточной была бы решётка Бравэ более низкой системы (за одним только исключением — см. ниже).

Необходимость выполнения этого условия очевидна с физической точки зрения. Действительно, физически крайне невероятно, чтобы атомы кристалла, относящиеся к его решётке Бравэ, расположились более симметричным образом, чем этого требует симметрия кристалла. Более того, если бы даже такое расположение случайно осуществилось, то достаточно было бы любого, даже слабого, внешнего воздействия (скажем, нагревания), чтобы это расположение, как не связанное необходимым образом с симметрией кристалла, нарушилось бы. Например, если бы кристалл, относящийся к классу, для осуществления которого была бы достаточна тетрагональная система, обладал кубической решёткой Бравэ, то уже незначительное воздействие оказалось бы способным удлинить или укоротить одно из рёбер кубической ячейки, превратив её в прямую призму с квадратным основанием.

Из этого примера видно, что существенную роль играет то обстоятельство, что решётка Бравэ высшей системы может быть переведена в решётку низшей системы уже посредством сколь угодно малой её деформации. Есть, однако, одно исключение, когда такое превращение невозможно. Именно, гексагональная решётка Бравэ никакой бесконечно малой деформацией не может быть переведена в решётку более низкой по симметрии ромбоэдрической системы; действительно, из рис. 54 видно, что для превращения гексагональной решётки в ромбоэдрическую необходимо переместить узлы в чередующихся слоях на конечную величину — из вершин в центры треугольников. Это приводит к тому, что все классы ромбоэдрической системы осуществляются как с гексагональной, так и с ромбоэдрической решётками Бравэ¹⁾.

Таким образом, для нахождения всех кристаллических классов надо начать с отыскания точечных групп наименее симметричной системы — триклинной, переходя затем поочерёдно к системам более

1) Кристаллы ромбоэдрических классов с гексагональной решёткой Бравэ принято относить к ромбоэдрической системе.

высокой симметрии и пропуская при этом те из содержащихся в них точечных групп, т. е. классов, которые уже были отнесены к низшим системам. Оказывается, что существует всего 32 класса; приводим список этих классов, распределённых по системам:

Система	Классы
Триклинная	C_1, C_i
Моноклинная	C_s, C_2, C_{2h}
Ромбическая	C_{2v}, D_2, D_{2h}
Тетрагональная	$S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}$
Ромбоэдрическая	$C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$
Гексагональная	$C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}$
Кубическая	T, T_h, T_d, O, O_h

В каждом из написанных здесь рядов классов последний является наиболее симметричным и содержит все элементы симметрии соответствующей системы. Классы, симметрия которых совпадает с симметрией системы, называются *голоэдрическими*. Классы, обладающие числом различных преобразований симметрии (поворотов и отражений, включая в их число тождественное преобразование), вдвое и вчетверо меньшим, чем у голоэдрического класса, называются соответственно *геми-* и *тетартоэдрическими*. Так, в кубической системе класс O_h является голоэдрическим, классы O, T_h, T_d — гемиэдрическими, а класс T — тетартоэдрическим.

§ 127. Пространственные группы

Изучив симметрию решёток Бравэ и симметрию направлений в кристалле, мы можем, наконец, перейти к рассмотрению полной истинной симметрии кристаллических решёток. Эту симметрию можно назвать микроскопической в отличие от макроскопической симметрии кристаллов, рассмотренной в предыдущем параграфе. Микроскопическая симметрия определяет те свойства кристалла, которые зависят от расположения атомов в его решётке (таким свойством является, например, рассеяние рентгеновских лучей кристаллом).

Совокупность этих элементов симметрии (истинной) кристаллической решётки называется её *пространственной группой*. Решётка всегда обладает определённой трансляционной симметрией и, кроме того, может обладать простыми и винтовыми осями симметрии, зеркально-поворотными осями и плоскостями симметрии — простыми и зеркального скольжения. Что касается трансляционной симметрии решётки, то она вполне определяется её решёткой Бравэ, так как по самому определению последней кристаллическая решётка не может иметь никаких трансляционных периодов, кроме периодов её решётки Бравэ. Поэтому для определения пространственной группы кристалла достаточно, кроме указания решётки Бравэ, перечислить элементы

симметрии, связанные с поворотами и отражениями. При этом, конечно, должно быть указано также и расположение этих плоскостей и осей симметрии друг относительно друга. Далее, надо иметь в виду, что трансляционная симметрия кристаллической решётки приводит к тому, что если решётка имеет какую-нибудь ось или плоскость симметрии, то имеется бесконечное множество таких параллельных друг другу осей или плоскостей, совмещающихся друг с другом при параллельных переносах на трансляционные периоды решётки. Наконец, кроме этих осей (или плоскостей) симметрии, разделённых друг от друга периодами решётки, одновременное наличие трансляционной симметрии и осей (плоскостей) симметрии приводит к появлению других осей (плоскостей), которые не могут быть совмещены с первоначальными параллельным переносом на какой-нибудь период. Например, наличие плоскости симметрии приводит к появлению не только параллельных ей плоскостей, находящихся на расстоянии периода друг от друга, но ещё плоскостей симметрии, делящих эти периоды пополам. Действительно, легко убедиться в том, что отражение в некоторой плоскости с последующим переносом на какое-нибудь расстояние d в направлении, перпендикулярном к плоскости, эквивалентно простому отражению в плоскости, параллельной первоначальной и находящейся на расстоянии $d/2$ от неё.

Все возможные пространственные группы распределяются по кристаллическим классам. Именно, каждая пространственная группа относится к тому классу, в котором совокупность осей и плоскостей симметрии та же, что и в пространственной группе, если в последней не делать различия между простыми и винтовыми осями и простыми и скользящими плоскостями. Всего оказываются возможными 230 различных пространственных групп. Они были впервые найдены *Е. С. Фёдоровым* (1895 г.). Пространственные группы распределяются по классам следующим образом:

Класс	Число групп	Класс	Число групп	Класс	Число групп	Класс	Число групп
C_1	1	S_4	2	S_6	2	C_{3v}	4
C_i	1	C_4	6	C_{3v}	6	D_6	6
C_2	4	C_{4h}	6	D_3	7	D_{6h}	4
C_2	3	D_{2d}	12	D_{3d}	6	T	5
C_{2h}	6	C_{4v}	12	C_3	1	T_h	7
C_{2v}	22	D_4	10	C_6	6	T_d	6
D_2	9	D_{4h}	20	C_{6h}	2	O	8
D_{2h}	28	C_3	4	D_{3h}	4	O_h	10

Мы не станем приводить здесь перечисления элементов симметрии всех пространственных групп, которое было бы весьма громоздким.

Его можно найти в специальных кристаллографических справочниках¹⁾.

Отметим здесь следующее обстоятельство. Среди пространственных групп есть такие, которые отличаются друг от друга только направлением вращения вокруг своих винтовых осей. Всего имеется 11 пар таких пространственных групп.

§ 128. Обратная решётка

Все физические величины, характеризующие свойства кристаллической решётки, обладают такой же периодичностью, как и сама решётка. Такими величинами являются, например, электромагнитное поле, создаваемое в решётке составляющими её атомами, плотность заряда, создаваемая электронами этих атомов, вероятность нахождения атомов в том или ином месте решётки и т. п.

Пусть U представляет собой какую-нибудь из этих величин. U является функцией координат x , y , z точки в кристалле или, как мы будем писать, её радиуса-вектора \mathbf{r} . Функция $U(\mathbf{r})$ должна быть периодичной с теми же периодами, которыми обладает сама решётка. Это значит, что должно иметь место

$$U(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = U(\mathbf{r}) \quad (128,1)$$

при любых целых n_1 , n_2 , n_3 (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — основные периоды решётки).

Разложим периодическую функцию $U(\mathbf{r})$ в тройной ряд Фурье. Это разложение можно написать в виде

$$U = \sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}} e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}}, \quad (128,2)$$

где суммирование происходит по всем возможным значениям вектора \mathbf{b} . Эти возможные значения \mathbf{b} определяются из требования, чтобы функция U , представленная в виде ряда (128,2), удовлетворяла условию периодичности (128,1). Это значит, что все экспоненциальные множители не должны меняться при замене \mathbf{r} на $\mathbf{r} + \mathbf{a}$, где \mathbf{a} — любой из периодов решётки. Для этого необходимо, чтобы скалярное произведение $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$ было всегда целым числом. Выбирая в качестве \mathbf{a} последовательно основные периоды \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , мы должны, следовательно, иметь

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b} = p_1, \quad \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b} = p_2, \quad \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b} = p_3,$$

где p_1 , p_2 , p_3 — целые положительные или отрицательные числа (включая нуль). Решение этих трёх уравнений имеет вид

$$\mathbf{b} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3, \quad (128,3)$$

¹⁾ Полное описание пространственных групп с указанием эквивалентных точек можно найти в «Интернациональных таблицах для определения кристаллических структур», 1935.

где векторы \mathbf{b}_i определяются через \mathbf{a}_i посредством

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2], \quad (128,4)$$

$$v = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3].$$

Таким образом, мы определили возможные значения вектора \mathbf{b} . Суммирование в (128,2) распространяется по всем целым значениям p_1, p_2, p_3 .

Геометрически произведение $v = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]$ представляет собой, как известно, объём параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, т. е. объём элементарной ячейки; произведения же $[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]$ и т. д. изображают площади трёх граней этой ячейки. Векторы \mathbf{b}_i имеют, следовательно, размерность обратной длины, а по величине равны обратным высотам параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$.

Из (128,4) видно, что между \mathbf{b}_i и \mathbf{a}_i имеют место соотношения

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_k = \begin{cases} 0, & \text{если } i \neq k, \\ 1, & \text{если } i = k. \end{cases} \quad (128,5)$$

Это значит, что вектор \mathbf{b}_1 перпендикулярен к векторам $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ и аналогично для $\mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$.

Определив векторы \mathbf{b}_i , мы можем формально построить решётку с основными периодами $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$. Построенная таким образом решётка носит название *обратной*, а векторы $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ называются периодами (основными) обратной решётки.

Очевидно, что ячейка обратной решётки триклинной решётки Бравэ тоже является произвольным параллелепипедом. Аналогично, обратные решётки простых решёток Бравэ других систем тоже являются простыми решётками той же системы; например, обратная решётка простой кубической решётки Бравэ тоже имеет простую кубическую ячейку. Легко, далее, убедиться при помощи простого построения в том, что обратная решётка грани-центрированных решёток Бравэ (ромбической, тетрагональной и кубической) представляет собой объёмно-центрированную решётку той же системы. Наоборот, объёмно-центрированные решётки Бравэ обладают обратной решёткой с грани-центрированными ячейками. Наконец, у решёток с центрированными основаниями обратные решётки тоже имеют ячейки с центрированными основаниями.

Вычислим «объём» элементарной ячейки обратной решётки. Он равен

$$v' = \mathbf{b}_1 [\mathbf{b}_2 \mathbf{b}_3].$$

Подставляя сюда выражения (128,4), находим:

$$v' = \frac{1}{v^3} [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3] [[\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1] [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]] = \frac{1}{v^3} ([\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3] \mathbf{a}_1)([\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1] \mathbf{a}_2),$$

или окончательно:

$$v' = \frac{1}{v}. \quad (128,6)$$

Таким образом, объём элементарной ячейки обратной решётки равен обратному значению объёма элементарной ячейки прямой решётки.

Как известно, уравнение вида

$$\mathbf{br} = \text{const},$$

где \mathbf{b} — постоянный вектор, описывает плоскость, перпендикулярную к вектору \mathbf{b} и находящуюся на расстоянии const/b от начала координат. Выберем начало координат в каком-нибудь из узлов решётки Бравэ, и пусть $\mathbf{b} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3$ есть какой-нибудь вектор обратной решётки (p_1, p_2, p_3 — целые числа). Написав также \mathbf{r} в виде $\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, получаем уравнение плоскости вида

$$\mathbf{br} = n_1 p_1 + n_2 p_2 + n_3 p_3 = m, \quad (128,7)$$

где m — заданная постоянная. Для того чтобы это уравнение представляло собой плоскость, заполненную бесконечным множеством узлов решётки Бравэ (о таких плоскостях говорят, как о *кристаллических*), надо, чтобы оно удовлетворялось набором целых чисел n_1, n_2, n_3 . Для этого, очевидно, постоянная m тоже должна быть целой. При заданных p_1, p_2, p_3 и пробегавшей различные целые значения постоянной m уравнение (128,7) определяет, следовательно, бесчисленное множество кристаллических плоскостей, которые все параллельны друг другу. Каждому вектору обратной решётки соответствует определённое указанным способом семейство параллельных кристаллических плоскостей.

Числа p_1, p_2, p_3 в (128,7) можно представлять себе всегда взаимно простыми, т. е. не имеющими общего делителя, за исключением единицы. Если такой делитель имелся бы, то можно было бы разделить на него обе стороны уравнения, причём получилось бы уравнение того же вида. Числа p_1, p_2, p_3 называются *индексами Миллера* данного семейства кристаллических плоскостей и обозначаются, как $(p_1 p_2 p_3)$.

Плоскость (128,7) пересекает оси координат (выбранные вдоль основных периодов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) в точках $\frac{ma_1}{p_1}, \frac{ma_2}{p_2}, \frac{ma_3}{p_3}$. Отношение длин отрезков (измеренных, соответственно, в единицах a_1, a_2, a_3), отсекаемых плоскостью от осей координат, есть $\frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}$, т. е. эти длины относятся обратно пропорционально индексам Миллера. Так, индексы Миллера плоскостей, параллельных координатным плоскостям (т. е. отсекающих от осей отрезки, относящиеся, как $\infty : \infty : 1$), суть (100), (010), (001) — соответственно для трёх координатных плоскостей. Плоскости, параллельные диагональной плоскости основного параллелепипеда решётки, имеют индексы (111) и т. д.

Легко определить расстояние между двумя последовательными плоскостями одного и того же семейства. Расстояние плоскости (128,7) до начала координат есть m/b , где b есть «длина» данного вектора обратной решётки. Для следующей плоскости это расстояние есть $(m+1)/b$. Расстояние же d между этими двумя плоскостями есть $\frac{m+1}{b} - \frac{m}{b}$, т. е.

$$d = \frac{1}{b}. \quad (128,8)$$

Оно равно обратному значению длины вектора \mathbf{b} .

§ 129. Другие виды симметрии макроскопических тел

В качестве «функции плотности» $\rho(x, y, z)$, описывающей расположение атомов в решётке (§ 121), можно выбрать среднюю электронную плотность, создаваемую всеми атомами в каждой точке x, y, z (так что $e\rho$ будет средней плотностью электронного заряда). Но движущиеся электроны могут создавать не только среднюю плотность заряда, но и среднюю плотность тока $\mathbf{j}(x, y, z)$. В таком случае симметрия кристалла определяется симметрией не только функции $\rho(x, y, z)$, но и векторной функции $\mathbf{j}(x, y, z)$.

У огромного большинства тел $\mathbf{j} = 0$; сюда относятся все немагнитные, а также пара- и диамагнитные тела. Существуют, однако, такие тела, у которых \mathbf{j} отлично от нуля. При этом никакого полного тока (в равновесном состоянии тела) не может быть, т. е. интеграл $\int \mathbf{j} dV$, взятый по объёму элементарной ячейки, должен всегда обращаться в нуль. В противном случае этот ток создавал бы макроскопическое магнитное поле, и кристалл обладал бы магнитной энергией (на единицу объёма), быстро возрастающей с увеличением размеров тела, что энергетически очень невыгодно.

В то же время токи \mathbf{j} могут создавать отличный от нуля макроскопический магнитный момент, т. е. интеграл $\int [\mathbf{r}\mathbf{j}] dV$ (снова взятый по объёму элементарной ячейки) может быть отличным от нуля. Соответственно этому среди тел, в которых $\mathbf{j} \neq 0$, можно различать два типа: тела с отличным от нуля макроскопическим магнитным моментом и тела, в которых такой момент отсутствует. Первыми являются ферромагнитные тела, а вторые называются антиферромагнитными¹⁾.

Симметрию распределения токов \mathbf{j} можно наглядно рассматривать как симметрию расположения и ориентаций магнитных моментов отдельных атомов в кристалле. Если $\mathbf{j} = 0$, то это значит, что все

¹⁾ Предположение о существовании последних было впервые высказано Л. Ландау (1933).

эти моменты ориентированы совершенно беспорядочным образом. В ферромагнитных телах моменты ориентированы преимущественно в одну сторону, создавая отличный от нуля полный момент в каждой элементарной ячейке. Наконец, в антиферромагнитном теле ¹⁾ атомные моменты ориентированы правильным образом, но так, что в пределах каждой элементарной ячейки они взаимно компенсируются.

Возникает вопрос о возможных типах (группах) симметрии распределения токов $\mathbf{j}(x, y, z)$. Эта симметрия складывается, прежде всего, из обычных элементов — поворотов, отражений и трансляций, соответственно чему среди возможных групп симметрии \mathbf{j} во всяком случае имеется 230 обычных пространственных групп. Этим, однако, далеко не исчерпывается список искомых групп.

Дело в том, что распределение векторной величины $\mathbf{j}(x, y, z)$ может обладать ещё одним своеобразным элементом симметрии, не имеющим смысла для величины $\rho(x, y, z)$. Ввиду инвариантности уравнений механики по отношению к изменению знака времени формальная замена t на $-t$ приводит к состоянию с той же функцией плотности $\rho(x, y, z)$; при этом, однако, меняется знак \mathbf{j} . В связи с этим возникает вопрос о симметрии распределения токов по отношению к преобразованию, заключающемуся в изменении направления всех токов на обратное; обозначим условно этот новый элемент симметрии посредством R . Если распределение токов обладает этим элементом самим по себе, то это значит, что $\mathbf{j} = -\mathbf{j}$, т. е. $\mathbf{j} = 0$, токи вообще отсутствуют. Отличное от нуля $\mathbf{j}(x, y, z)$ может, однако, обладать симметрией по отношению к различного рода комбинациям преобразования R с другими элементами симметрии — поворотами, отражениями и трансляциями. Таким образом, задача об определении возможных типов симметрии распределения токов заключается в построении всех возможных групп, составленных как из преобразований, имеющих в обычных пространственных группах, так и из преобразований, получающихся комбинированием преобразований обычного типа с преобразованием R . Число получающихся таким образом групп, конечно, очень велико; они ещё не были никем построены.

Если симметрия распределения токов задана, то тем самым будет определена и симметрия расположения частиц в данном кристалле (симметрия функции ρ): она будет фактически определяться той пространственной группой, которая получится из группы симметрии \mathbf{j} , если формально считать преобразование R тождественным (каковым оно и является в применении к функции ρ).

Наконец, упомянем ещё об одном свойстве тел, которое имеет ту общую со свойствами симметрии особенность, что оно является качественным и как таковое может появиться или исчезнуть лишь сразу, а не постепенно.

¹⁾ Таковым является, например, кристалл MnO .

Речь идёт об определённых свойствах матрицы плотности атомов тела в координатном представлении. Эта матрица $\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ определяется как интеграл

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}', q) \Psi(\mathbf{r}, q) dq,$$

где $\Psi(\mathbf{r}, q)$ — волновая функция тела, причём \mathbf{r} обозначает радиус-вектор одной частицы, а q — совокупность координат всех остальных частиц; по последним производится интегрирование¹⁾. Для изотропного тела (жидкости) матрица плотности зависит только от разностей координат $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|$. Для всех обычных жидкостей значение $\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ стремится к нулю при неограниченном возрастании расстояния $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Для сверхтекучей же жидкости (гелий II; см. § 66, 67) можно, повидимому, утверждать, что этот предел отличен от нуля; это качественное свойство, вероятно, является характерным для жидкости подобного типа.

Компоненты Фурье матрицы плотности, т. е. интегралы вида

$$\int \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) e^{i\mathbf{f}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} d^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (129,1)$$

совпадают с точностью до постоянного множителя с выражением

$$\int \left| \int \Psi(\mathbf{r}, q) e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}} dV \right|^2 dq,$$

т. е. определяют распределение вероятностей различных значений импульса $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{f}$ частицы. Если $\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \rightarrow 0$ при $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \rightarrow \infty$, то плотность вероятности (в \mathbf{p} -пространстве) при $\mathbf{p} \rightarrow 0$ остаётся конечной. Если же $\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ имеет на бесконечности конечное значение ρ_∞ , то значение интеграла (129,1) при $\mathbf{p} \rightarrow 0$ стремится к бесконечности [интеграл равен $(2\pi)^3 \rho_\infty \delta(\mathbf{f})$], что соответствует конечной вероятности частице иметь равный нулю импульс (заметим, кстати, что ρ_∞ , определяя эту вероятность, должно быть положительной величиной). Таким образом, в сверхтекучей жидкости в отличие от обычных жидкостей конечное число частиц должно обладать равным нулю импульсом²⁾.

Аналогичные утверждения о матрице плотности, вероятно, справедливы и для «электронной жидкости» в сверхпроводящих металлах. Здесь, однако, вся проблема в настоящее время ещё совсем неясна.

¹⁾ См. «Квантовая механика», часть 1, § 12.

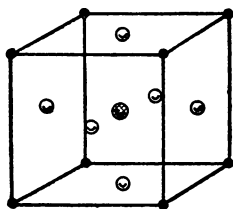
²⁾ Во избежание недоразумений необходимо подчеркнуть, что совокупность этих частиц отнюдь нельзя отождествлять со «сверхтекучей частью» жидкости (§ 67). Не говоря уже о том, что такое отождествление никак не может быть обосновано, его неправильность видна, например, из того, что при абсолютном нуле вся масса жидкости является сверхтекучей, между тем как отнюдь не все частицы будут иметь равный нулю импульс.

ГЛАВА XIV

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

§ 130. Фазовые переходы второго рода

В § 79 было уже указано, что переход между фазами различной симметрии (кристалл и жидкость, различные кристаллические модификации) не может совершаться непрерывным образом, подобно тому как это возможно для жидкости и газа. В каждом состоянии тело обладает либо одной, либо другой симметрией, и потому всегда можно указать, к которой из обеих фаз оно относится.



- Ba
- O
- ⊙ Ti

Рис. 57.

Переход между различными кристаллическими модификациями совершается обычно путём фазового перехода, при котором происходит скачкообразная перестройка кристаллической решётки, и состояние тела испытывает скачок. Однако наряду с такими скачкообразными переходами возможен и другой тип переходов, связанных с изменением симметрии.

Для выяснения природы этих переходов обратимся к конкретному примеру. При высоких температурах BaTiO_3 имеет кубическую решётку с ячейкой, изображённой на рис. 57 (атомы Ba в вершинах, атомы O в центрах граней и атомы Ti в центрах ячеек). При понижении температуры, при некотором определённом её значении атомы Ti и O начинают смещаться относительно атомов Ba в направлении одного из рёбер куба. Ясно, что как только начинается это смещение, симметрия решётки сразу меняется, превращаясь из кубической в тетрагональную.

Этот пример характерен тем, что никакого скачка в изменении состояния тела не происходит. Расположение атомов в кристалле ¹⁾

¹⁾ Для упрощения рассуждений мы говорим условно о расположении атомов и о симметрии этого расположения, как если бы атомы были неподвижны. Подчеркнём, что в действительности следовало бы говорить о распределении вероятностей различных положений атомов в пространстве и о симметрии этого распределения (§ 121).

меняется непрерывным образом. Однако уже сколь угодно малое смещение атомов от их первоначального симметричного расположения достаточно для того, чтобы симметрия решётки сразу изменилась. Осуществляемый таким способом переход одной кристаллической модификации в другую называется *фазовым переходом второго рода* в противоположность обычным фазовым переходам, называемым в этой связи переходами первого рода¹⁾.

Таким образом, фазовый переход второго рода является непрерывным в том смысле, что состояние тела меняется непрерывным образом. Подчеркнём, однако, что симметрия в точке перехода меняется, разумеется, скачком, и в каждый момент можно указать, к которой из двух фаз относится тело. Но в то время как в точке фазового перехода первого рода находятся в равновесии тела в двух различных состояниях, в точке перехода второго рода состояния обеих фаз совпадают.

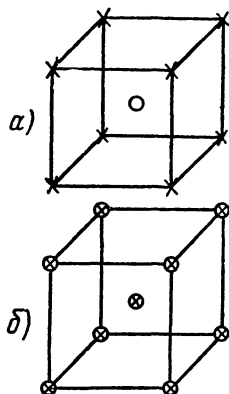
Наряду со случаями, в которых изменение симметрии тела осуществляется посредством смещения атомов (как в приведённом выше примере), изменение симметрии при фазовом переходе второго рода может быть связано и с изменением упорядоченности кристалла. Как уже было указано в § 61, понятие об упорядоченности появляется, если число узлов решётки, в которых могут находиться атомы данного рода, превышает число этих атомов. Будем называть места, на которых находятся атомы данного рода во вполне упорядоченном кристалле, «своими» в противоположность «чужим», на которые атомы частично переходят при «разупорядочивании» кристалла. Во многих случаях, которые и будут интересовать нас в связи с вопросом о переходах второго рода, оказывается, что «свои» и «чужие» узлы геометрически совершенно подобны и отличаются только тем, что для них различны вероятности нахождения атомов данного рода²⁾. Если теперь эти вероятности в «своих» и «чужих» местах сравниваются (при этом, конечно, они не будут равны единице), то все эти узлы станут эквивалентными, а следовательно, появятся новые элементы симметрии, т. е. повысится симметрия решётки. Такой кристалл мы будем называть *неупорядоченным*.

Поясним сказанное одним примером. Вполне упорядоченный сплав CuZn имеет кубическую решётку с атомами Cu , расположенными, скажем, в вершинах, и атомами Zn — в центрах кубических ячеек (рис. 58, а; решётка Бравэ — простая кубическая). При «разупорядочивании» (при повышении температуры) атомы Cu и Zn меняются местами, т. е. для всех узлов появляются отличные от нуля вероят-

1) Фазовые переходы второго рода называют также *точками Кюри* или *λ -точками*.

2) Заметим, что в этом случае мы всегда можем считать, что вероятность нахождения атома в «своём» узле больше, чем в «чужом», просто потому, что в противном случае мы могли бы назвать «чужие» узлы «своими», и наоборот.

ности нахождения атомов обоого рода. До тех пор пока вероятности нахождения атома Cu (или Zn) в вершинах и центрах ячеек не одинаковы (не вполне упорядоченный кристалл), эти узлы остаются неэквивалентными, и симметрия решётки остаётся прежней. Но как только эти вероятности сравниваются, все узлы становятся эквивалентными, и симметрия кристалла повышается — появляется новый трансляционный период (из вершины в центр ячейки), и кристалл приобретает объёмно-центрированную кубическую же решётку Бравэ (рис. 58, б).



o Cu x Zn

Рис. 58.

Для всякого случая упорядочения можно ввести некоторую количественную характеристику — «степень упорядоченности» η , — определив её таким образом, чтобы она была равна нулю в неупорядоченной фазе, а в разной степени упорядоченных кристаллах имела различные от нуля положительные или отрицательные значения. Так, в приведённом примере сплава CuZn эту величину можно определить как

$$\eta = \frac{w_{\text{Cu}} - w_{\text{Zn}}}{w_{\text{Cu}} + w_{\text{Zn}}},$$

где w_{Cu} и w_{Zn} — вероятности нахождения в каком-либо данном узле атома Cu и Zn.

Подчеркнём лишний раз существенное обстоятельство, что симметрия кристалла меняется (повышается) лишь в тот момент, когда η обращается в точности в нуль; любая сколь угодно малая, но отличная от нуля степень упорядоченности приводит уже к той же симметрии, которой обладает вполне упорядоченный кристалл.

Если при повышении температуры степень упорядоченности обращается в нуль скачком от некоторого конечного значения, то переход упорядоченного кристалла в неупорядоченный будет фазовым переходом первого рода. Если же степень упорядоченности обращается в нуль непрерывным образом, без скачка, то мы будем иметь фазовый переход второго рода¹⁾.

1) Принципиально возможны случаи, когда появление упорядоченности не приводит к изменению симметрии кристалла. В таком случае фазовый переход второго рода невозможен; если бы даже переход упорядоченного кристалла в неупорядоченный произошёл непрерывным образом, никакого скачка теплоёмкости (см. ниже) всё равно не было бы (фазовый же переход первого рода возможен, конечно, и в этом случае).

В литературе встречается утверждение о связи между фазовыми переходами второго рода и появлением в кристалле вращающихся молекул (или радикалов). Такой взгляд ошибочен, так как в точке перехода второго рода состояние тела должно меняться непрерывным образом, и потому не может

Хотя мы говорили выше лишь о переходах между различными кристаллическими модификациями, необходимо, однако, иметь в виду, что фазовые переходы второго рода не обязательно должны быть связаны с изменением симметрии именно расположения атомов в решётке. Путём перехода второго рода может осуществляться также и взаимное превращение двух фаз, отличающихся каким-либо иным свойством симметрии. Таковы точки Кюри ферромагнитных веществ (точки превращения ферромагнетика в парамагнетик); в этом случае мы имеем дело с изменением симметрии расположения элементарных магнитных моментов в теле (точнее с исчезновением токов \mathbf{j} в нём — см. § 129). Фазовыми переходами второго рода являются также переход металла в сверхпроводящее состояние (в отсутствие магнитного поля) и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние (переход гелия I в гелий II). В обоих этих случаях состояние тела меняется непрерывным образом, но в точке перехода тело приобретает качественно новое свойство (см. § 129).

Поскольку состояния обеих фаз в точке перехода второго рода совпадают, то ясно, что симметрия тела в самой точке перехода во всяком случае должна содержать все элементы симметрии обеих фаз. В дальнейшем будет показано, что симметрия в самой точке перехода совпадает с симметрией везде по одну сторону от этой точки, т. е. с симметрией одной из фаз. Таким образом, изменение симметрии тела при фазовом переходе второго рода обладает следующим весьма существенным общим свойством: симметрия одной из фаз является более высокой, а симметрия другой фазы — более низкой по отношению друг к другу¹⁾. Подчеркнём, что при фазовом переходе первого рода изменение симметрии тела не подчинено никаким ограничениям, и симметрии обеих фаз могут не иметь ничего общего друг с другом.

В огромном большинстве всех известных случаев фазовых переходов второго рода более симметричная фаза соответствует более высоким температурам, а менее симметричная — более низким. В частности, переход второго рода из упорядоченного в неупорядоченное состояние происходит всегда при повышении температуры.

возникнуть резкое изменение характера движения. Если дело идёт о фазовом переходе, связанном с поворотами молекул в кристалле, то различие между обеими фазами должно заключаться в том, что в более симметричной фазе вероятности различных ориентаций молекул одинаковы, а в менее симметричной — различны.

¹⁾ Напомним, что мы называем более высокой симметрию, включающую в себя все элементы (повороты, отражения и трансляционные периоды) другой, более низкой, симметрии и, сверх того, ещё дополнительные элементы.

Надо иметь в виду, что указанное требование является необходимым, но ещё отнюдь не достаточным условием возможности фазового перехода второго рода; возможные изменения симметрии при таком переходе подчинены ещё более далеко идущим ограничениям (см. § 132, 133).

Это правило, однако, не является термодинамическим законом и потому допускает исключения¹⁾.

Отсутствие скачка состояния в точке фазового перехода второго рода приводит к тому, что термодинамические функции состояния тела (его энтропия, энергия, объём и т. п.) остаются непрерывными при прохождении через точку перехода. Поэтому, в частности, фазовый переход второго рода в отличие от переходов первого рода не сопровождается выделением или поглощением тепла. Мы увидим, однако, ниже, что производные от указанных термодинамических величин (т. е. теплоёмкость тела, коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т. п.) испытывают скачок в точке перехода второго рода.

Следует думать, что с математической точки зрения точка фазового перехода второго рода представляет собой некоторую особую точку его термодинамических величин, в частности термодинамического потенциала Φ (характер этой особенности в настоящее время не известен). Для того чтобы уяснить это обстоятельство, напомним предварительно (см. § 79), что точка фазового перехода первого рода никакой особенности отнюдь не представляет: это есть точка, в которой термодинамические потенциалы обеих фаз $\Phi_1(P, T)$ и $\Phi_2(P, T)$ равны друг другу, причём для каждой из функций Φ_1 и Φ_2 эта точка ничем не замечательна, и каждая из них по обе стороны точки перехода соответствует некоторому равновесному (хотя, возможно, и метастабильному) состоянию тела. При фазовом же переходе второго рода термодинамический потенциал каждой из фаз, если его формально рассматривать по другую сторону точки перехода, вообще не соответствует какому бы то ни было равновесному состоянию, т. е. какому бы то ни было минимуму Φ (мы увидим в следующем параграфе, что термодинамический потенциал более симметричной фазы по другую сторону точки перехода соответствовал бы даже максимуму Φ).

С последним обстоятельством связана невозможность явлений перегрева или переохлаждения при фазовых переходах второго рода (которые возможны при обычных фазовых переходах). Каждая из фаз в этом случае вообще не может существовать по другую сторону от точки перехода (мы отвлекаемся, конечно, от времени установления равновесного распределения атомов, которое в твёрдых кристаллах может оказаться значительным).

§ 131. Скачок теплоёмкости

Для математического описания фазового перехода второго рода²⁾ введём некоторую величину η , которая определяла бы степень откло-

¹⁾ Таковым является так называемая нижняя точка Кюри сегнетовой соли, ниже которой кристалл относится к ромбической, а выше — к моноклинной системе.

²⁾ Излагаемая в этом и следующих параграфах теория принадлежит Л. Ландау (1937).

нения расположения атомов в менее симметричной фазе от их расположения в более симметричной фазе; последней соответствует значение $\eta = 0$; а в менее симметричной фазе η имеет отличные от нуля положительные или отрицательные значения. Так, для переходов, связанных с изменением упорядоченности кристалла, под η можно понимать степень упорядоченности; при переходах, связанных со смещением атомов (как у BaTiO_3), под η можно понимать величину смещения и т. п.

Для краткости мы будем ниже условно называть более симметричную фазу просто симметричной, а менее симметричную — несимметричной.

Рассматривая термодинамические величины кристалла при заданных отклонениях от симметричного состояния (т. е. при заданных η), мы можем представить термодинамический потенциал Φ как функцию от P , T и η . При этом надо, конечно, иметь в виду, что в функции $\Phi(P, T, \eta)$ переменная η в известном смысле не равноправна с переменными P и T ; в то время как давление и температура могут быть заданы произвольно, реально осуществляющееся значение η само должно быть определено из условия теплового равновесия, т. е. из условия минимальности Φ (при заданных P и T).

Непрерывность изменения состояния при фазовом переходе второго рода математически выражается в том, что вблизи от точки перехода величина η принимает сколь угодно малые значения. Рассматривая окрестность точки перехода, мы разложим $\Phi(P, T, \eta)$ в ряд по степеням η :

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots, \quad (131,1)$$

где коэффициенты α, A, B, C, \dots являются функциями от P и T .

Необходимо, однако, подчеркнуть, что возможность такого разложения заранее отнюдь не очевидна. Более того, поскольку, как уже указывалось, точка перехода второго рода должна быть некоторой особой точкой термодинамического потенциала, есть все основания ожидать, что такое разложение не может быть произведено вплоть до членов произвольного порядка, а коэффициенты разложения могут иметь особенности как функции от P и T . Полное выяснение характера особенности термодинамического потенциала в точке перехода представляет большие трудности и до настоящего времени никем не было произведено. Есть, однако, основания ожидать, что эта особенность — более высокого порядка, чем те члены разложения, которые используются в дальнейших вычислениях. Это предположение лежит в основе развиваемой ниже теории¹⁾.

¹⁾ Эмпирические кривые зависимости теплоёмкости от температуры при переходах второго рода всегда обнаруживают резкое возрастание теплоёмкости с температурой непосредственно перед скачком и резкое падение непосредственно после скачка. Вряд ли это обстоятельство является случайным, и, возможно, оно свидетельствует о том, что особенность Φ в точке перехода такова, что приводит к обращению в бесконечность производной от теплоёмкости по температуре (оставляя скачок самой теплоёмкости конечным).

Можно показать (см. следующий параграф), что если состояния с $\eta = 0$ и $\eta \neq 0$ отличаются своей симметрией (что и предполагается нами), то член первого порядка в разложении (131,1) тождественно обращается в нуль: $\alpha \equiv 0$. Что касается коэффициента $A(P, T)$ в члене второго порядка, то легко видеть, что он должен обращаться в нуль в самой точке перехода. Действительно, в симметричной фазе минимуму Φ должно соответствовать значение $\eta = 0$; для этого, очевидно, необходимо, чтобы было $A > 0$. Напротив, по другую сторону точки перехода, в несимметричной фазе, устойчивому состоянию (т. е. минимуму Φ) должны соответствовать отличные от нуля значения η ; это возможно лишь при $A < 0$ (на рис. 59 изображён вид функции $\Phi(\eta)$ при $A < 0$ и $A > 0$). Будучи положительным по одну сторону и отрицательным по другую сторону точки перехода, A должно, следовательно, обращаться в нуль в самой этой точке:

$$A_c(P, T) = 0, \quad (131,2)$$

где индекс c отличает точку перехода.

Но для того чтобы и самая точка перехода являлась устойчивым состоянием, т. е. чтобы и в ней Φ как функция от η имело минимум (при $\eta = 0$), необходимо, чтобы в этой точке обратился в нуль также и член третьего порядка, а член четвёртого порядка был бы положителен:

$$B_c(P, T) = 0, \quad C_c(P, T) > 0. \quad (131,3)$$

Будучи положительным в самой точке перехода, коэффициент C , разумеется, положителен и в её окрестности.

Возможны два случая. Член третьего порядка может оказаться тождественно равным нулю в силу свойств симметрии кристалла: $B(P, T) \equiv 0$. Тогда для точки перехода остаётся одно условие $A(P, T) = 0$; оно определяет P и T как функции друг от друга. Таким образом, существует (в плоскости P, T) целая линия точек фазовых переходов второго рода¹⁾.

Если же B не обращается тождественно в нуль, то точки перехода определяются из двух уравнений: $A(P, T) = 0, B(P, T) = 0$. В этом случае, следовательно, точки непрерывных фазовых переходов являются изолированными точками.

Наиболее интересным является, конечно, случай, когда имеется целая линия точек непрерывных переходов. В дальнейшем мы будем

¹⁾ Условие отсутствия члена с η^3 в разложении (131,1) является в действительности необходимым, но отнюдь не достаточным для возможности существования линии точек фазовых переходов второго рода — см. сноску на стр. 442.

подразумевать под фазовыми переходами второго рода только этот случай; его исследованием мы сейчас и займёмся¹⁾. Таким образом, будем считать, что $B(P, T) \equiv 0$, так что разложение термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + C(P, T)\eta^4 + \dots \quad (131,4)$$

Здесь $C > 0$, а что касается A , то $A > 0$ в симметричной фазе и $A < 0$ в несимметричной фазе; точки перехода определяются уравнением $A(P, T) = 0$.

Если рассматривать переход при заданном значении давления, то вблизи точки перехода (температуру которой обозначим посредством T_c) можно написать:

$$A(T) = a(T - T_c), \quad (131,5)$$

где $a = \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{T=T_c}$ — постоянная. Коэффициент же $C(T)$ можно положить равным просто постоянной $C(T_c)$.

Зависимость η от температуры вблизи точки перехода в несимметричной фазе определяется из условия минимальности Φ как функции от η . Приравнявая нулю производную $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$, получим $\eta(A + 2C\eta^2) = 0$, откуда

$$\eta^2 = -\frac{A}{2C} = \frac{a}{2C}(T_c - T) \quad (131,6)$$

(решение же $\eta = 0$ соответствует симметричной фазе)²⁾.

Определим, далее, энтропию тела вблизи точки перехода. Пренебрегая высшими степенями η , имеем из (131,4):

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T} \eta^2,$$

где $S_0 = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$ (член с производной от η по температуре выпадает в силу того, что $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$). В симметричной фазе $\eta = 0$ и $S = S_0$; в несимметричной же $\eta^2 = -A/2C$, так что

$$S = S_0 + \frac{A}{2C} \frac{\partial A}{\partial T} = S_0 + \frac{a^2}{2C}(T - T_c). \quad (131,7)$$

В самой точке перехода это выражение сводится к S_0 , так что энтропия остаётся, как и следовало, непрерывной.

¹⁾ Можно показать (см. Л. Ландау, ЖЭТФ, 7, 627, 1937), что между жидкостью и твёрдым телом (кристаллом) фазовый переход второго рода во всяком случае невозможен ввиду наличия в разложении термодинамического потенциала члена третьего порядка.

²⁾ Обратим внимание на то, что при $A < 0$ значение $\eta = 0$ соответствовало бы максимуму Φ .

Наконец, определим теплоёмкости. $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ обеих фаз в точке перехода. Для несимметричной фазы имеем, дифференцируя (131,7):

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2C} \quad (131,8)$$

(где $C_{p0} = T \frac{\partial S_0}{\partial T}$). Для симметричной же фазы $S = S_0$ и потому $C_p = C_{p0}$. Таким образом, мы приходим к выводу, что в точке фазового перехода второго рода теплоёмкость испытывает скачок. Поскольку $C > 0$, то в точке перехода $C_p > C_{p0}$, т. е. теплоёмкость возрастает при переходе от симметричной фазы к несимметричной.

Наряду с C_p испытывают скачки также и другие величины: C_v , коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т. п. Не представляет труда выразить скачки всех этих величин друг через друга. Исходим из того, что объём и энтропия в точке перехода непрерывны, т. е. их скачки ΔV и ΔS равны нулю:

$$\Delta V = 0, \quad \Delta S = 0.$$

Продифференцируем эти равенства по температуре вдоль кривой точек перехода, т. е. считая давление функцией от температуры, определяемой этой кривой. Это даёт:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T &= 0, \\ \frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (131,9)$$

(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 фазового перехода второго рода теплоёмкости C_p , коэффициента теплового расширения $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и сжимаемости $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

Дифференцируя вдоль кривой точек перехода равенства $\Delta S = 0$ и $\Delta P = 0$ (давление, конечно, не меняется при переходе), но выбрав в качестве независимых переменных температуру и объём, находим:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= 0, \\ \frac{\Delta C_v}{T} + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (131,10)$$

Из равенств (131,9) и (131,10) 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 $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$:

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\frac{dP}{dT} \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, & \Delta C_p &= -T\left(\frac{dP}{dT}\right)^2 \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \\ \Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= -\frac{dV}{dT} \Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, & \Delta C_v &= T\left(\frac{dV}{dT}\right)^2 \Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \end{aligned} \quad (131,11)$$

Отметим, что скачки теплоёмкости C_p и сжимаемости $-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ имеют, как видно из полученных формул, одинаковый знак. Ввиду сказанного выше о скачке теплоёмкости отсюда следует, что сжимаемость скачком падает при переходе от несимметричной к симметричной фазе.

Изложенная термодинамическая теория решает (с оговоркой, сделанной в начале этого параграфа) вопрос о характере изменения термодинамических величин при непрерывном переходе между фазами различной симметрии. Мы видим, что при этом должны испытывать скачок первые производные от таких величин, как энтропия, объём и т. п. Тем самым становится беспредметным рассмотрение фазовых переходов, при которых испытывали бы скачок лишь более высокие производные. Что же касается фазовых переходов между фазами одинаковой симметрии, то единственной возможной особенностью, которую могут иметь термодинамические величины при таких переходах, является критическая точка (§ 79).

§ 132. Изменение симметрии при фазовом переходе второго рода

В изложенной в предыдущем параграфе теории мы рассматривали фазовый переход второго рода с некоторым определённым изменением симметрии тела, заранее предполагая такой переход возможным. Такая теория, однако, не позволяет дать ответа на вопрос о том, может ли в действительности произойти данное изменение симметрии путём перехода второго рода. Этой цели служит развиваемая в этом параграфе теория, исходящая из другой постановки задачи: задана определённая симметрия тела в самой точке перехода, и требуется выяснить, какова может быть симметрия по обе стороны этой точки.

Будем говорить для определённости о фазовых переходах, связанных с изменением структуры кристаллической решётки, т. е. изменением симметрии расположения атомов в ней. Пусть $\rho(x, y, z)$ есть (введённая в § 121) «функция плотности», определяющая распределение вероятностей различных положений атомов в кристалле. Симметрия кристаллической решётки есть совокупность (группа) таких преобразований координат, по отношению к которым функция

$\rho(x, y, z)$ инвариантна. Мы подразумеваем здесь, разумеется, полную симметрию решётки, включающую в себя как повороты и отражения, так и бесконечный (дискретный) набор всех возможных параллельных переносов (трансляций); другими словами, речь идёт об одной из 230 пространственных групп.

Пусть \mathfrak{G}_0 — группа симметрии, которой обладает кристалл в самой точке перехода. Как известно из теории групп ¹⁾, произвольную функцию $\rho(x, y, z)$ можно представить в виде линейной комбинации некоторых функций $\varphi_1, \varphi_2, \dots$, обладающих тем свойством, что при всех преобразованиях данной группы они преобразуются друг через друга. В общем случае число этих функций равно числу элементов группы, но при определённой симметрии самой разлагаемой функции ρ число функций φ_i может быть и меньшим.

Имея в виду это обстоятельство, представим функцию плотности кристалла $\rho(x, y, z)$ в виде суммы

$$\rho = \sum_i c_i \varphi_i,$$

где функции φ_i преобразуются друг через друга при всех преобразованиях группы \mathfrak{G}_0 . Матрицы этих преобразований осуществляют, как говорят, представление группы \mathfrak{G}_0 . Выбор функций φ_i не однозначен; вместо них самих можно взять, очевидно, любые их линейные комбинации. Как известно, можно всегда выбрать функции φ_i таким образом, чтобы они распались на ряд совокупностей, содержащих по возможности малое число функций, причём функции, входящие в состав каждой из них, при всех преобразованиях группы \mathfrak{G}_0 преобразуются только друг через друга. Матрицы преобразований функций, входящих в каждую из этих совокупностей, представляют собой так называемые неприводимые представления группы \mathfrak{G}_0 , а сами эти функции являются, как говорят, базисом этих представлений. Таким образом, можно написать:

$$\rho = \sum_n \sum_i c_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \quad (132,1)$$

где n есть номер неприводимого представления, а i — номер функции в её базисе. В дальнейшем мы будем считать функции $\varphi_i^{(n)}$ некоторым определённым образом нормированными.

Среди функций $\varphi_i^{(n)}$ всегда есть такая, которая сама по себе инвариантна по отношению ко всем преобразованиям группы \mathfrak{G}_0 (она осуществляет так называемое единичное представление группы). Другими словами, эта функция (которую мы обозначим как ρ_0)

¹⁾ Чтение этого параграфа предполагает знакомство с теорией групп в объёме, изложенном в другом томе этого курса — «Квантовая механика» часть I, гл. XII.

обладает симметрией \mathfrak{G}_0 . Обозначая остальную часть ρ как $\delta\rho$, мы можем написать:

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho, \quad \delta\rho = \sum_n' \sum_i c_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \quad (132,2)$$

где теперь из суммирования исключено единичное представление (это обстоятельство отмечено штрихом у знака суммы)¹⁾. Функция $\delta\rho$ обладает симметрией более низкой, чем симметрия \mathfrak{G}_0 , так как если $\delta\rho$ и остаётся инвариантной при некоторых преобразованиях этой группы, то во всяком случае не при всех. Заметим, что симметрия \mathfrak{G} функции ρ (совпадающая, очевидно, с симметрией $\delta\rho$) предполагалась, собственно говоря, с самого начала более низкой, чем симметрия \mathfrak{G}_0 ; в противном случае во всей сумме (132,1) стоял бы всего один член — сама функция ρ , осуществляющая единичное представление.

Термодинамический потенциал Φ кристалла с функцией плотности ρ из (132,2) есть функция температуры, давления и коэффициентов $c_i^{(n)}$ (и зависит, естественно, от конкретного вида самих функций $\varphi_i^{(n)}$). Реально осуществляющиеся значения $c_i^{(n)}$ как функций от P и T определяются термодинамически из условий равновесия, т. е. условий минимальности Φ . Тем самым определится и симметрия \mathfrak{G} кристалла, так как ясно, что симметрия функции (132,2) с функциями $\varphi_i^{(n)}$, законы преобразования которых известны, определяется значениями коэффициентов в линейной комбинации последних.

Для того чтобы в самой точке перехода кристалл имел симметрию \mathfrak{G}_0 , необходимо, чтобы в этой точке обратились в нуль все величины $c_i^{(n)}$, т. е. чтобы было $\delta\rho = 0$, $\rho = \rho_0$. Поскольку изменение состояния кристалла при фазовом переходе второго рода непрерывно, то обращение $\delta\rho$ в нуль в точке перехода должно произойти непрерывным образом, а не скачком, т. е. коэффициенты $c_i^{(n)}$ должны обратиться в нуль, принимая вблизи точки перехода сколь угодно малые значения. Соответственно этому разложим потенциал $\Phi(P, T, c_i^{(n)})$ вблизи точки перехода в ряд по степеням $c_i^{(n)}$.

¹⁾ Некоторые из неприводимых представлений пространственной группы могут оказаться комплексными (т. е. при преобразованиях группы функции базиса переходят в их линейные комбинации с комплексными коэффициентами). Наряду со всяким таким представлением существует комплексно ему сопряжённое (осуществляющееся комплексно сопряжёнными функциями). Поскольку физическая плотность $\delta\rho = \sum c_i \varphi_i$ должна быть действительной и оставаться таковой при всех преобразованиях, то ясно, что два комплексно сопряжённых неприводимых представления физически должны рассматриваться как одно, но со вдвое большей размерностью (числом функций в базисе). Плотность $\delta\rho$ должна при этом быть действительной линейной комбинацией всех этих комплексно сопряжённых функций. Везде ниже это предполагается сделанным, а функции $\varphi_i^{(n)}$ — выбранными вещественными.

Предварительно заметим, что поскольку при преобразованиях группы \mathfrak{G}_0 функции $\varphi_i^{(n)}$ преобразуются друг через друга (в пределах базиса каждого неприводимого представления), то можно представлять эти преобразования таким образом, как будто преобразуются (по тому же закону) не функции $\varphi_i^{(n)}$, а коэффициенты $c_i^{(n)}$. Далее, поскольку термодинамический потенциал тела, очевидно, не может зависеть от выбора системы координат, то он должен быть инвариантным по отношению к любому преобразованию системы координат, в частности по отношению к преобразованиям группы \mathfrak{G}_0 . Поэтому разложение Φ по степеням $c_i^{(n)}$ должно содержать в каждом члене только инвариантную комбинацию величин $c_i^{(n)}$ соответствующей степени.

Известно, что из величин, преобразующихся согласно неприводимому представлению группы, нельзя составить линейного инварианта. Инвариант же второго порядка существует для каждого представления только один — положительно определённая квадратичная форма из $c_i^{(n)}$, которую можно всегда привести к сумме квадратов.

Таким образом, начало разложения Φ имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_n' A^{(n)} \sum_i c_i^{(n)2}, \quad (132,3)$$

где $A^{(n)}$ — функции от P и T .

В самой точке перехода кристалл должен обладать симметрией \mathfrak{G}_0 , т. е. равновесию должны соответствовать значения величин $c_i^{(n)} = 0$. Очевидно, что Φ может иметь минимум при всех $c_i^{(n)} = 0$ только в том случае, если все $A^{(n)}$ неотрицательны.

Если бы в точке перехода все $A^{(n)} > 0$, то они были бы положительными и вблизи точки перехода, т. е. было бы всё время $c_i^{(n)} = 0$, и никакого изменения симметрии вообще не произошло бы. Для того чтобы появились отличные от нуля $c_i^{(n)}$, т. е. чтобы симметрия тела изменилась, необходимо, чтобы один из коэффициентов $A^{(n)}$ изменил знак; в самой точке перехода, следовательно, этот коэффициент должен обратиться в нуль¹⁾. (Одновременное обращение в нуль двух коэф-

¹⁾ Строго говоря, это условие должно быть сформулировано более точно следующим образом. Коэффициенты $A^{(n)}$ зависят, конечно, от конкретного вида функций $\varphi_i^{(n)}$ — они представляют собой их квадратичные функционалы, зависящие, как от параметров, от P и T . По одну сторону точки перехода все эти функционалы $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\}$ существенно положительны. Точка перехода определится как точка, в которой (по мере постепенного изменения P или T) один из $A^{(n)}$ может обратиться в нуль:

$$A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\} \geq 0.$$

Обращению в нуль соответствует вполне определённый набор функций $\varphi_i^{(n)}$, которые могут быть принципиально определены путём решения соответствующей

коэффициентов $A^{(n)}$ возможно только в изолированной точке в плоскости P, T . Такая точка является пересечением нескольких линий переходов второго рода, см. § 134).

Таким образом, с одной стороны точки перехода все $A^{(n)} > 0$, а с другой стороны — один из коэффициентов $A^{(n)}$ отрицателен. Соответственно этому, с одной стороны точки перехода всегда все $c_i^{(n)} = 0$, а с другой стороны — появляются отличные от нуля $c_i^{(n)}$.

Другими словами, мы приходим к результату, что с одной стороны точки перехода кристалл обладает более высокой симметрией \mathfrak{G}_0 , которая сохраняется и в самой точке перехода, а по другую сторону точки перехода симметрия \mathfrak{G} понижается, так что группа \mathfrak{G} есть подгруппа группы \mathfrak{G}_0 .

В результате изменения знака одного из $A^{(n)}$ появляются отличные от нуля $c_i^{(n)}$, относящиеся к соответствующему n -му представлению. Таким образом, кристалл с симметрией \mathfrak{G}_0 переходит в кристалл с плотностью $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, где

$$\delta\rho = \sum_i c_i^{(n)} \varphi_i^{(n)} \quad (132,4)$$

есть линейная комбинация функций, являющихся базисом только одного (любого неединичного) из неприводимых представлений группы \mathfrak{G}_0 . Соответственно этому мы будем ниже опускать индекс n , указывающий номер представления, подразумеваемая всегда то из них, которое как раз возникает при рассматриваемом переходе.

Введём обозначения

$$\eta^2 = \sum_i c_i^2, \quad c_i = \eta \gamma_i \quad (132,5)$$

(так что $\sum_i \gamma_i^2 = 1$) и напишем разложение Φ в виде

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \\ & + \eta^4 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) + \dots, \end{aligned} \quad (132,6)$$

где $f_{\alpha}^{(3)}, f_{\alpha}^{(4)}, \dots$ — инварианты третьего, четвёртого и т. д. порядков, составленные из величин γ_i ; в суммах по α столько членов, сколько

шей вариационной задачи. Это и будут те функции $\varphi_i^{(n)}$, которые определяют возникающее в точке перехода изменение $\delta\rho$. Подставив их в $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\}$, мы получим уже просто функцию $A^{(n)}(P, T)$, для которой в точке перехода удовлетворяется условие $A^{(n)}(P, T) = 0$. После этого функции $\varphi_i^{(n)}$ можно уже считать заданными, что и предполагается везде в дальнейшем (учёт же изменения $\varphi_i^{(n)}$ с P и T привёл бы к поправочным членам более высокого порядка, чем интересующие нас здесь).

можно составить из γ_i независимых инвариантов соответствующего порядка. В этом разложении термодинамического потенциала в точке перехода должен обратиться в нуль коэффициент A . Для того чтобы сама точка перехода являлась устойчивым состоянием (т. е. чтобы Φ обладало в этой точке минимумом при $c_i = 0$), должны обратиться в нуль члены третьего порядка, а члены четвертого порядка должны быть существенно положительными. Как уже было указано в предыдущем параграфе, линия (в плоскости P, T) фазовых переходов второго рода может существовать лишь при условии тождественного отсутствия членов третьего порядка в разложении Φ . Это условие можно сформулировать теперь как требование о невозможности составления инвариантов третьего порядка из величин c_i , преобразующихся по данному неприводимому представлению группы \mathfrak{G}_0 ¹⁾.

Предполагая это условие выполненным, напишем разложение с точностью до членов четвертого порядка в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + A(P, T)\eta^2 + \eta^4 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i). \quad (132,7)$$

Поскольку член второго порядка не содержит γ_i , то эти величины определяются просто из условия минимальности членов четвертого порядка, т. е. коэффициента при η^4 в (132,7)²⁾. Обозначив соответствующее минимальное значение этого коэффициента просто как $C(P, T)$ (оно должно быть согласно сказанному выше положительным), мы вернемся к разложению Φ в виде (131,4), и величина η определится из условия минимальности Φ как функции только от η так, как это было сделано в предыдущем параграфе. Найденные таким образом значения величин γ_i определяют симметрию функции $\delta\rho = \eta \sum_i \gamma_i \varphi_i$, т. е. симметрию \mathfrak{G} кристалла, возникающего при переходе второго рода из кристалла с симметрией \mathfrak{G}_0 .

¹⁾ В предыдущем параграфе мы рассматривали переход с заданным изменением симметрии. В терминах введенных здесь понятий можно сказать, что мы заранее предполагали величины γ_i имеющими заданные значения (так что функция $\delta\rho$ имела заданную симметрию). При такой постановке задачи отсутствие члена третьего порядка (в разложении (131,1)) не могло быть достаточным условием, обеспечивающим существование линии точек переходов второго рода, так как оно не исключает возможности наличия членов третьего порядка в общем разложении по нескольким c_i (если данное неприводимое представление не одномерно). Так, например, если имеется три величины c_i и произведение $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ инвариантно, то разложение Φ содержит член третьего порядка, между тем, как при определенной симметрии функции $\delta\rho$, требующей равенства нулю одного или двух из γ_i , этот член обращается в нуль.

²⁾ Может оказаться, что имеется всего один инвариант четвертого порядка $(\sum_i c_i^2)^2 = \eta^4$. В этом случае член четвертого порядка не зависит от величин γ_i , и для определения последних следует обратиться к членам более высокого порядка.

В предыдущем молчаливо подразумевалось, что кристалл однороден на всём своём протяжении, т. е. что коэффициенты c_i не меняются вдоль кристалла; очевидно, что таким и должно быть равновесное состояние тела. Однако для устойчивости состояния необходимо при этом выполнении условия, чтобы термодинамический потенциал кристалла имел минимум по отношению к изменению c_i вдоль него. Это условие накладывает определённые ограничения на c_i , приводящие к дальнейшим весьма существенным ограничениям возможных изменений симметрии при фазовом переходе второго рода. Для того чтобы сформулировать это условие, предположим, что c_i не постоянны вдоль кристалла, а являются медленно меняющимися функциями координат. Тогда термодинамический потенциал единицы объёма кристалла будет, вообще говоря, зависеть не только от c_i , но и от их производных по координатам (в первом приближении — от производных первого порядка). Соответственно этому вблизи точки перехода надо разложить Φ (единицы объёма) по степеням как c_i , так и $\frac{\partial c_i}{\partial x}$, $\frac{\partial c_i}{\partial y}$, $\frac{\partial c_i}{\partial z}$. Для того чтобы термодинамический потенциал (всего кристалла) мог иметь минимум при $\frac{\partial c_i}{\partial x} = 0, \dots$, необходимо, чтобы члены первого порядка по производным в этом разложении тождественно обращались в нуль (члены же, квадратичные по производным, должны быть существенно положительными; это обстоятельство, однако, не накладывает никаких ограничений на c_i , так как такая квадратичная форма может существовать для c_i , преобразующихся по любому из неприводимых представлений).

Из линейных по производным членов нас интересуют только члены, пропорциональные просто $\frac{\partial c_i}{\partial x}$, \dots , и члены, содержащие произведения $c_i \frac{\partial c_k}{\partial x}, \dots$. Члены более высоких порядков, очевидно, несущественны. Далее, заметим, что мы должны требовать минимальности термодинамического потенциала всего кристалла, т. е. интеграла $\int \Phi dV$ по всему объёму. Но при этом интегрировании все полные производные в Φ дают постоянную, не существенную для определения минимума интеграла. Поэтому все члены в Φ , пропорциональные просто производным от c_i , можно опустить. Из членов же с произведениями $c_i \frac{\partial c_k}{\partial x}, \dots$ можно опустить все симметричные комбинации

$$c_k \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \frac{\partial c_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} c_i c_k, \dots,$$

оставив только антисимметричные части

$$c_k \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i \frac{\partial c_k}{\partial x}, \dots \quad (132,8)$$

Поскольку Φ есть скаляр, то в его разложение могут войти только инвариантные линейные комбинации величин (132,8). Поэтому условием устойчивости состояния кристалла является отсутствие таких инвариантов¹⁾.

Можно доказать следующую общую теорему (*Е. Лифшиц*): для всякого перехода, связанного с уменьшением вдвое числа преобразований симметрии кристалла, могут существовать фазовые переходы второго рода. Уменьшение числа элементов симметрии вдвое означает, что группа симметрии \mathcal{G} содержит вдвое меньше элементов, чем группа \mathcal{G}_0 . Такие изменения симметрии могут произойти либо путём увеличения вдвое элементарной ячейки кристалла (уменьшение вдвое числа трансляций) при неизменном кристаллическом классе, либо путём уменьшения вдвое числа «поворотных» элементов симметрии (отражений и вращений) при неизменной величине элементарной ячейки.

Доказательство основано на том, что все элементы группы \mathcal{G}_0 , не входящие в её подгруппу \mathcal{G} (вдвое меньшего порядка), могут быть получены умножением некоторого одного (любого) не входящего в \mathcal{G} элемента G_1 поочередно на все элементы подгруппы \mathcal{G} ; подгруппа \mathcal{G} и комплекс элементов $G_1\mathcal{G}$ исчерпывают все элементы группы \mathcal{G}_0 . Ясно, что при умножении любого элемента из \mathcal{G} на любой элемент из комплекса $G_1\mathcal{G}$ получится снова элемент из $G_1\mathcal{G}$; при перемножении же двух элементов из $G_1\mathcal{G}$ получается элемент из \mathcal{G} .

Пусть φ — функция, инвариантная по отношению ко всем преобразованиям подгруппы \mathcal{G} . Из сказанного выше следует, что эта функция должна быть либо инвариантна также и по отношению ко всем остальным преобразованиям группы \mathcal{G}_0 , либо должна менять знак в результате этих преобразований (так как двукратное преобразование из $G_1\mathcal{G}$ эквивалентно преобразованию из \mathcal{G} , т. е. должно оставить φ неизменной). В первом случае φ осуществляет тривиальное единичное представление группы \mathcal{G}_0 , а во втором случае функция вида $\delta\rho = c\varphi$ как раз соответствует интересующему нас фазовому переходу, так как обладает симметрией \mathcal{G} . В то же время в разложении Φ отсутствуют члены нечётных степеней (так как φ при неко-

1) Производные $\frac{\partial c_i}{\partial x}$, $\frac{\partial c_i}{\partial y}$, $\frac{\partial c_i}{\partial z}$ преобразуются как произведения компонент вектора на величины c_i . Поэтому величины (132,8) преобразуются как произведения компонент вектора на антисимметризованные произведения величин c_i (о таких произведениях и законе их преобразования — см. «Квантовая механика», § 91). Следовательно, требование невозможности составления линейного скаляра из величин (132,8) эквивалентно требованию невозможности составления из величин

$$\chi_{ik} = \varphi_i(x, y, z) \varphi_k(x', y', z') - \varphi_k(x, y, z) \varphi_i(x', y', z') \quad (132,8a)$$

комбинаций, преобразующихся как компоненты вектора (φ_i — функции, преобразующиеся по данному неприводимому представлению группы).

торых преобразованиях группы \mathfrak{G}_0 меняет знак), а величин типа (132,8а) из одной функции вообще нельзя составить. Тем самым доказывается сделанное выше утверждение о возможности в данном случае линии точек фазовых переходов второго рода.

Справедлива, повидимому, также и следующая теорема: фазовые переходы второго рода не могут существовать для переходов, связанных с уменьшением числа преобразований симметрии в три раза (благодаря наличию членов третьего порядка в разложении термодинамического потенциала).

Наконец, остановимся коротко на фазовых переходах второго рода, связанных с появлением или исчезновением отличных от нуля, токов $\mathbf{j}(x, y, z)$ в теле (см. § 129); сюда относятся, в частности, точки Кюри ферромагнитных тел. По одну сторону от такой точки перехода имеем $\mathbf{j}_0 = 0$, а по другую сторону $\delta\mathbf{j} = \mathbf{j}$ мало. Вместо разложения термодинамического потенциала Φ по степеням δr мы будем иметь теперь аналогичное разложение по степеням $\delta\mathbf{j}$. Термодинамические величины тела, в частности его потенциал Φ , не могут измениться при формальном изменении знака времени; токи \mathbf{j} , однако, при этом меняют знак. Отсюда следует, что в разложении Φ все члены нечётных порядков по $\delta\mathbf{j}$, в том числе третьего порядка, должны тождественно исчезать¹⁾. Это значит, что переходы, связанные с исчезновением или появлением токов \mathbf{j} , всегда могут осуществляться как фазовые переходы второго рода.

§ 133. Неприводимые представления пространственных групп

Таким образом, задача об определении возможных типов изменения симметрии при фазовых переходах второго рода сводится к отысканию неприводимых представлений пространственных групп и исследованию их свойств в смысле возможности составления соответствующих инвариантов из величин, преобразующихся согласно этим представлениям. Пространственные группы суть группы с бесконечным числом элементов (бесконечное число трансляций). Поэтому и число различных неприводимых представлений пространственной группы тоже бесконечно. Мы увидим, однако, что для вопроса о фазовых переходах существенно лишь конечное число представлений, так как остальные заранее исключаются сформулированным в предыдущем параграфе требованием о невозможности составления инварианта из величин (132,8).

Каждая пространственная группа содержит подгруппу трансляций, заключающую в себе бесконечное число всех возможных параллельных переносов, совмещающих кристаллическую решётку саму с собой (эта подгруппа и представляет собой с математической точки зрения

1) При этом существенно, что член Φ_0 остаётся при замене t на $-t$ неизменным, так как в соответствующей фазе токи вообще отсутствуют.

то, что называется решёткой Бравэ кристалла). Полная пространственная группа получается из этой подгруппы добавлением n элементов, содержащих повороты и отражения, где n — число преобразований симметрии соответствующего кристаллического класса; эти элементы мы будем называть «поворотными». Если пространственная группа не содержит существенных винтовых осей и плоскостей скольжения, то в качестве n поворотных элементов можно выбрать просто n преобразований симметрии — поворотов и отражений — кристаллического класса. В противном же случае поворотные элементы представляют собой повороты или отражения с одновременным переносом на определённую долю одного из основных периодов решётки. Всякий элемент пространственной группы можно рассматривать как произведение одного из элементов трансляционной симметрии на один из «поворотных» элементов.

Всякое неприводимое представление пространственной группы может быть осуществлено набором функций вида

$$\varphi_{f\alpha} = u_{f\alpha} e^{i\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}}, \quad (133,1)$$

где \mathbf{f} — постоянные векторы, $u_{f\alpha}$ — периодические функции (с периодами, равными периодам решётки); индекс $\alpha = 1, 2, \dots, s$ нумерует функции с одинаковыми \mathbf{f} .

В результате параллельного переноса, т. е. преобразования вида $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}$ (где \mathbf{a} — какой-либо период решётки), функции (133,1) умножаются на постоянные $e^{i\mathbf{f}\cdot\mathbf{a}}$; можно сказать, что в осуществляемом этими функциями представлении пространственной группы матрицы, соответствующие трансляциям, диагональны.

Очевидно, что два вектора \mathbf{f} , отличающиеся на $2\pi\mathbf{b}$, где \mathbf{b} — какой-либо период обратной решётки, приводят к одинаковому закону преобразования функций $\varphi_{f\alpha}$ при трансляциях: так как $\mathbf{a}\mathbf{b}$ есть целое число, то $e^{2\pi i \mathbf{a}\mathbf{b}} = 1$. С этой точки зрения такие векторы \mathbf{f} следует считать одинаковыми; ниже мы называем различными лишь такие векторы \mathbf{f} , которые отличаются друг от друга не на (умноженный на 2π) период обратной решётки. Если представлять себе векторы $\mathbf{f}/2\pi$ проведёнными из вершины в различные точки ячейки обратной решётки, то мы должны рассматривать векторы лишь в одной элементарной ячейке.

При воздействии же «поворотного» элемента симметрии функция $\varphi_{f\alpha}$ преобразуется в линейную комбинацию функций $\varphi_{f'\alpha}$ с различными α и вектором \mathbf{f}' , получающимся из вектора \mathbf{f} посредством рассматриваемого поворота или отражения, произведённого в обратной решётке¹⁾.

В общем случае применение всех n поворотных элементов даёт n различных векторов \mathbf{f} . В число функций $\varphi_{f\alpha}$, конечно, во всяком

¹⁾ Для преобразования вектора \mathbf{f} в обратной решётке, разумеется, не существенно, является ли поворот (или отражение) простым или винтовым (или скользющим).

случае должны войти функции со всеми этими различными f ; действительно, поскольку функции с различными f умножаются при трансляциях на различные постоянные, то никаким выбором их линейных комбинаций нельзя было бы добиться уменьшения числа преобразующих друг через друга функций.

При определённых значениях вектора f число получающихся из него различных векторов f, f', \dots может оказаться меньшим, чем n , так как может оказаться, что некоторые из поворотных элементов симметрии не меняют f . Так, если вектор f направлен вдоль оси симметрии, то он не меняется при поворотах вокруг этой оси; вектор вида $f = \pi b_i$, где b_i — один из основных периодов обратной решётки, не меняется при инверсии (инверсия меняет знак вектора, но $-\pi b_i$ отличается от πb_i на $2\pi b_i$) и т. д.

Совокупность поворотных элементов симметрии, входящих в данную пространственную группу и не меняющих вектора f , можно назвать группой его «собственной симметрии». При преобразованиях, входящих в эту группу, преобразуются друг через друга функции $\varphi_{f\alpha}$ с одинаковым f и различными α . В простейшем случае, когда пространственная группа не содержит существенных винтовых осей или плоскостей зеркального скольжения¹⁾, группа собственной симметрии вектора f складывается из чистых поворотов и отражений, т. е. представляет собой одну из обычных точечных групп симметрии. Функции $\varphi_{f\alpha}$ с данным f осуществляют в этом случае одно из неприводимых представлений этой точечной группы.

Если же пространственная группа содержит существенные винтовые оси или плоскости зеркального скольжения, то группу «собственной симметрии» вектора f можно рассматривать как группу в истинном смысле этого слова лишь при условии включения в неё также и определённых трансляций, так как, например, двукратное применение отражения в плоскости зеркального скольжения есть не тождественное преобразование, а трансляция на один из основных периодов решётки.

Как уже было указано (см. сноску на стр. 439) для интересующих нас физических применений два комплексно сопряжённых неприводимых представления должны быть объединены в одно, удвоенной размерности. Это значит, что наряду с каждым f надо взять также и вектор $-f$. Поэтому для получения всех нужных векторов f надо применить к некоторому исходному f все элементы кристаллического класса, дополненного центром симметрии, если он не содержится в данном классе сам по себе.

В применении к вопросу о фазовых переходах второго рода оказывается весьма существенным, пересекаются ли оси и плоскости

1) То-есть все элементы симметрии пространственной группы могут быть представлены как произведения двух элементов, из которых один есть чистое вращение или отражение, а другой — трансляция на один из периодов решётки.

составляющие собственную симметрию вектора f , в одной точке или не имеется ли среди элементов этой симметрии центр инверсии. Нетрудно убедиться в том, что при всякой другой собственной симметрии вектора f с помощью функций φ_{fa} можно составить линейные комбинации величин

$$\chi_{fa, f\beta} = \varphi_{fa}(x, y, z) \varphi_{f\beta}(x', y', z') - \varphi_{fa}(x', y', z') \varphi_{f\beta}(x, y, z)$$

(см. сноску на стр. 444), которые бы преобразовывались как компоненты вектора.

Пусть вектор f занимает наиболее общее положение и не обладает никакой собственной симметрией. Тогда соответствующее представление осуществляется n (или $2n$, если пространственная группа сама по себе не обладает центром симметрий) функциями φ_f (по одной для каждого f , ввиду чего индекс a опускаем), причём наряду с каждым f имеется отличный от него вектор $-f$. Величины

$$\chi_{f, -f} = \varphi_f(x, y, z) \varphi_{-f}(x', y', z') - \varphi_f(x', y', z') \varphi_{-f}(x, y, z)$$

инвариантны по отношению ко всем трансляциям. При воздействии же поворотных элементов эти n (или $2n$) величин преобразуются друг в друга, осуществляя представление соответствующей точечной группы (кристаллического класса) с размерностью, равной порядку группы. Но такое (так называемое регулярное) представление содержит, как известно из общей теории групп¹⁾, все неприводимые представления группы, в том числе и те, по которым преобразуются компоненты вектора.

Аналогичные рассуждения доказывают возможность составления вектора из величин $\chi_{fa, -f\beta}$ и в том случае, если собственная симметрия вектора f складывается из одной оси и проходящих через неё плоскостей симметрии.

Эти рассуждения становятся, однако, неприменимыми, если «собственная симметрия» вектора f складывается из пересекающихся осей или плоскостей симметрии или содержит центр симметрии. Так, при наличии центра симметрии векторы f и $-f$ совпадают (т. е. отличаются лишь на $2\pi b$); если при этом каждому f соответствует всего по одной функции φ_f , то нельзя составить таких $\chi_{f, f'}$, которые были бы инвариантны по отношению к трансляциям, каковыми во всяком случае должны быть компоненты вектора.

Таким образом, при исследовании вопроса о возможных изменениях симметрии при фазовых переходах второго рода из всего бесконечного числа различных неприводимых представлений достаточно рассматривать лишь сравнительно небольшое число тех, которые соответствуют векторам f , обладающим указанной выше собственной симметрией.

1) См., например, «Квантовая механика», § 91.

Ограничившись изложенными краткими указаниями о нахождении неприводимых представлений пространственных групп, упомянем лишь некоторые из результатов, которые могут быть получены этим путём (Е. Лифшиц, 1941).

Оказывается возможным исследовать в общем виде вопрос об изменении решётки Бравэ (т. е. трансляционной симметрии) кристалла при фазовых переходах второго рода. В большинстве случаев возможное изменение решётки Бравэ заключается в удвоении (по величине) тех или иных периодов решётки¹⁾. Кроме того, в объёмно-центрированных (ромбической, тетрагональной, кубической) и в кубической гранецентрированной решётках возможны такие изменения, при которых некоторые из периодов решётки учетверяются, а в гексагональной решётке есть случаи, когда некоторый период утраивается. Объём элементарной ячейки решётки при этом может увеличиться в 2, 4, 8 раз; в гранецентрированной кубической решётке есть также случаи увеличения в 16 и 32 раза, а в гексагональной — в 3 и 6 раз²⁾.

§ 134. Изолированные и критические точки непрерывного перехода

Кривые фазовых переходов второго рода могут пересекаться как друг с другом, так и с кривыми переходов первого рода. Принципиально возможно существование многих типов таких точек пересечения. Мы не станем перечислять их здесь³⁾.

Разделяя фазы различной симметрии, кривая фазовых переходов второго рода не может, конечно, просто окончиться в некоторой точке. Она может, однако, в некоторой точке (на диаграмме P, T) перейти в кривую фазовых переходов первого рода. Можно показать, что этот переход происходит плавно, т. е. производная $\frac{dP}{dT}$ вдоль кривой не имеет скачка; вторая же производная $\frac{d^2P}{dT^2}$ испытывает скачок. Такую точку можно назвать *критической точкой переходов второго рода*; она в известном смысле аналогична обычной критической точке. В частности, в этой точке теплоёмкость C_p менее симметричной фазы обращается в бесконечность (обратно пропорционально квадратному корню из расстояния до критической точки). Вместе с C_p обращаются в бесконечность согласно формулам (131,11)

¹⁾ Разумеется, решётка Бравэ может и не измениться вовсе.

²⁾ Подробнее — см. Е. Л и ф ш и ц, ЖЭТФ 11, 255, 269, 1941. В этих работах исследованы также фазовые переходы второго рода из упорядоченного в неупорядоченное состояние в сплавах типа замещения. Оказывается, например, что фазовый переход второго рода возможен в сплавах типа CuZn и невозможен в сплавах типов CuAu и Cu_3Au .

³⁾ См. об этом Л. Л а н д а у, 7, 19, 627, 1937; Е. Л и ф ш и ц, ЖЭТФ 14, 353, 1944. Там же см. доказательство приведённых ниже результатов.

также и производные $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Величины же C_v и $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ испытывают лишь конечный скачок.

Не останавливаясь на доказательстве всех этих свойств критической точки, укажем лишь, что она определяется обращением в нуль обоих коэффициентов $A(P, T)$ и $C(P, T)$ в разложении (131,4), и потому для исследования её окрестности необходимо рассмотреть разложение термодинамического потенциала вплоть до членов шестого порядка (действительно, до тех пор, пока $A=0$, $C>0$, мы имеем дело с переходом второго рода, и кривая этих переходов закончится там, где $C(P, T)$ изменит знак).

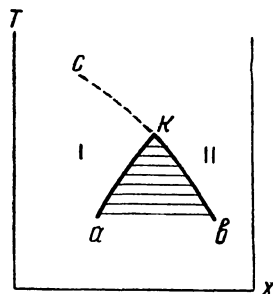


Рис. 60.

Скажем также несколько слов о критической точке фазовых переходов второго рода у тел, представляющих собой смесь двух веществ. Можно показать, что диаграмма состояния вблизи такой точки должна иметь вид, изображённый на рис. 60 (на оси абсцисс отложена концентрация x смеси, на оси ординат — температура). Линии Ka и Kb — линии фазовых переходов первого, а Kc — линия переходов второго рода. Заштрихованная область aKb — область разделения на две фазы, из которых фаза I есть менее симметричная, а фаза II — более симметричная. Точка K — критическая точка; кривая bK переходит в Kc непрерывным образом. Можно показать, что в критической точке у смесей теплоёмкость C_p испытывает лишь конечный скачок.

Наконец, нам осталось рассмотреть случай, когда члены третьего порядка в разложении термодинамического потенциала не обращаются в нуль тождественно. В этом случае условие существования точки непрерывного фазового перехода требует обращения в нуль наряду с коэффициентом $A(P, T)$ также и коэффициентов $B_\alpha(P, T)$ при инвариантах третьего порядка в разложении (132,6). Очевидно, что это возможно только, если имеется всего один инвариант третьего порядка; в противном случае мы получили бы более двух уравнений для двух неизвестных P и T^1). При наличии всего одного инварианта третьего порядка два уравнения $A(P, T)=0$ и $B(P, T)=0$ определяют соответствующие пары значений P, T , т. е. точки непрерывного фазового перехода являются изолированными.

Будучи изолированными, эти точки должны лежать определённым образом на пересечении кривых (в плоскости P, T) фазовых пере-

¹) Повидимому, впрочем, можно доказать (хотя нам и не удалось сделать это в общем виде) теорему, согласно которой инвариантов третьего порядка (для представлений пространственных групп) вообще не может быть более одного.

ходов первого рода. Имея в виду, что такие изолированные точки непрерывного перехода ещё не наблюдались на опыте, мы не станем производить здесь подробного исследования, ограничившись лишь указанием результатов ¹⁾).

Наиболее простой тип изображён на рис. 61, а. Фаза I обладает более высокой симметрией, а фазы II и III — более низкой; при этом симметрии фаз II и III одинаковы, и эти фазы отличаются лишь знаком η . В точке непрерывного перехода (O на рис. 61) все три фазы становятся тождественными.

В более сложных случаях в точке непрерывного перехода касаются две (как на рис. 61, б) или более кривых фазовых переходов первого рода. Фаза I — наиболее симметричная, остальные — менее симметричны, причём симметрии фаз II и III (и фаз IV и V) одинаковы, и эти фазы отличаются лишь знаком η .

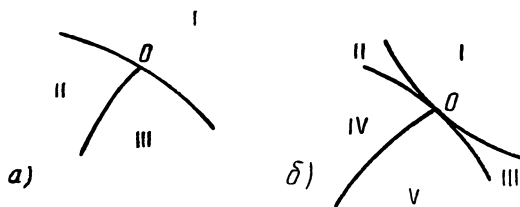


Рис. 61.

¹⁾ Есть основания полагать, что для переходов между жидкостью и твёрдым кристаллом невозможны даже такие изолированные точки непрерывного фазового перехода.

ГЛАВА XV

ПОВЕРХНОСТИ

§ 135. Поверхностное натяжение

Везде в предыдущем мы пренебрегали эффектами, связанными с наличием поверхностей раздела между различными телами¹⁾. Поскольку при увеличении размеров (числа частиц) тела поверхностные эффекты растут гораздо медленнее, чем объёмные, то пренебрежение ими при изучении объёмных свойств тел вполне оправдано. Существует, однако, целый ряд явлений, которые непосредственно связаны именно со свойствами поверхностей раздела.

Термодинамические свойства поверхности раздела полностью характеризуются одной величиной (функцией состояния тел), определяемой следующим образом. Обозначим площадь поверхности раздела посредством δ и рассмотрим процесс обратимого изменения этой площади на бесконечно малую величину $d\delta$. Работа, затрачиваемая при таком процессе, очевидно, пропорциональна $d\delta$, т. е. может быть написана в виде

$$dR = \alpha d\delta. \quad (135,1)$$

Определяемая таким образом величина α и представляет собой основную характеристику поверхности раздела; она называется *коэффициентом поверхностного натяжения*.

Формула (135,1) в точности соответствует формуле $dR = -PdV$ для работы при обратимом изменении объёма тела. Можно сказать, что α играет для поверхности такую же роль, как давление для объёма. В частности, легко показать, что на единицу длины контура, ограничивающего какой-либо участок поверхности раздела, действует сила, по величине равная α и направленная касательно к поверхности по внутренней нормали к контуру.

Мы подразумеваем при этом, что α является положительной величиной. То, что она действительно всегда должна быть таковой, непосредственно доказывают следующие соображения. Если бы было

¹⁾ В действительности, конечно, соприкасающиеся фазы разделены узким переходным слоем; не интересуясь его структурой, мы можем рассматривать его как геометрическую поверхность.

$\alpha < 0$, то на ограничивающий поверхность контур действовали бы силы, направленные по внешней нормали к нему, т. е. стремящиеся «растянуть» поверхность; другими словами, поверхность раздела двух фаз стремилась бы неограниченно возрастать, т. е. фаз вообще не существовало бы, так как они смешались бы. Напротив, при $\alpha > 0$ поверхность раздела стремится принять наименьшее возможное (при данном объёме обеих фаз) значение. Поэтому, например, если одна изотропная фаза погружена в другую, то она примет форму шара (при этом, конечно, мы пренебрегаем действием внешнего — гравитационного — поля).

Рассмотрим теперь более подробно поверхности раздела между двумя изотропными фазами — жидкостью и паром — одного и того же чистого вещества. Прежде всего отметим следующее обстоятельство. О величине α можно говорить только тогда, когда две фазы находятся в равновесии друг с другом и между ними имеется устойчивая поверхность раздела. Другими словами, коэффициент поверхностного натяжения α имеет смысл только на кривой равновесия фаз. Но вдоль этой кривой (для двух фаз чистого вещества) P и T связаны определённой функциональной зависимостью. Поэтому α есть функция не от двух, а всего от одной независимой переменной.

В критической точке жидкая и газообразная фазы становятся тождественными, поверхность раздела между ними перестаёт существовать и α должно обратиться в нуль. Закон, по которому происходит это обращение в нуль, до настоящего времени не выяснен¹⁾.

К поверхностному натяжению между жидкостью и её паром можно применить качественно закон соответственных состояний (§ 82). В духе этого закона следует ожидать, что безразмерное отношение α к составленной из критических температуры и давления величине с размерностью $\text{эрг}/\text{см}^2$ будет универсальной функцией от приведённой температуры T/T_k :

$$\frac{\alpha}{(kT_k P_k^2)^{1/3}} = f\left(\frac{T}{T_k}\right). \quad (135,2)$$

Без учёта поверхностных эффектов термодинамическое тождество для системы из двух фаз (одного и того же вещества) при заданном объёме V всей системы имеет вид $dE = T dS + \mu dN$ (в равновесии температуры T и химические потенциалы μ обеих фаз одинаковы,

1) Обычно указывают закон $\alpha \propto (T_k - T)^{3/2}$ как закон, следующий из термодинамической теории. Его вывод основан на рассмотрении хода изменения плотности вещества в переходном слое между двумя фазами (см. «Механика сплошных сред», § 98), причём не учитываются флуктуационные смещения отдельных малых участков вещества в слое. Между тем можно показать, что вблизи критической точки эти флуктуации очень велики (велики по сравнению с толщиной слоя) и потому заведомо лишают смысла ту картину строения переходного слоя, на которой основывается вывод указанного закона.

что и даёт возможность написать это тождество для всей системы сразу). При учёте же наличия поверхности раздела к правой стороне этого равенства надо, очевидно, прибавить ещё выражение (135,1)

$$dE = T dS + \mu dN + \alpha d\mathcal{S}. \quad (135,3)$$

В качестве основной термодинамической величины, однако, удобно выбрать не энергию, а потенциал Ω — величину, являющуюся термодинамическим потенциалом по отношению к независимым переменным T , μ (и объёму V). Удобство этой величины в данном случае связано с тем, что T и μ — величины, имеющие одинаковое значение в обеих фазах (между тем как давления при учёте поверхностных эффектов уже, вообще говоря, не совпадают — см. § 137). Термодинамическое тождество для Ω (снова при $V = \text{const}$) есть

$$d\Omega = -S dT - N d\mu + \alpha d\mathcal{S}. \quad (135,4)$$

Термодинамические величины (такие, как E , Ω , S и т. п.) рассматриваемой системы можно представить в виде суммы двух частей — «объёмной» и «поверхностной». Такое разделение, однако, не однозначно, так как числа частиц в каждой из фаз определены лишь с точностью до числа частиц, находящихся в переходном слое между фазами; то же самое относится и к объёмам фаз. Между тем эта неопределённость — как раз того же порядка величины, что и интересующие нас поверхностные эффекты. Мы сделаем разделение однозначным, подчинив его следующему естественному условию: объёмы V_1 и V_2 обеих фаз определяются так, чтобы наряду с равенством $V_1 + V_2 = V$ (где V — полный объём системы) имело бы место также и равенство

$$n_1 V_1 + n_2 V_2 = N,$$

где N — полное число частиц в системе, а $n_1 = n_1(\mu, T)$ и $n_2 = n_2(\mu, T)$ — объёмные плотности числа частиц в каждой из фаз (рассматриваемых как неограниченные).

Эти два равенства фиксируют выбор объёмов V_1 , V_2 (и чисел частиц $N_1 = n_1 V_1$, $N_2 = n_2 V_2$), а тем самым и значения объёмных частей всех других термодинамических величин. Будем отмечать объёмные части индексом 0, а поверхностные — индексом s ; для числа частиц имеем по принятому нами определению $N_s = 0$.

Из (135,4) имеем при постоянных T и μ (а потому и постоянном α) $d\Omega = \alpha d\mathcal{S}$; поэтому ясно, что $\Omega_s = \alpha \mathcal{S}$. Таким образом,

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha \mathcal{S}. \quad (135,5)$$

Поскольку энтропия $S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\mu, \xi}$, то её поверхностная часть есть ¹⁾

$$S_s = -\frac{\partial \Omega_s}{\partial T} = -\xi \frac{d\alpha}{dT}. \quad (135,6)$$

Далее, находим поверхностную свободную энергию; поскольку $F = \Omega + N\mu$, а $N_s = 0$, то

$$F_s = \alpha \xi. \quad (135,7)$$

Поверхностная же энергия

$$E_s = F_s + TS_s = \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT}\right) \xi. \quad (135,8)$$

Количество тепла, поглощающееся при обратимом изотермическом изменении площади поверхности от ξ_1 до ξ_2 , равно

$$Q = T(S_{s2} - S_{s1}) = -T \frac{d\alpha}{dT} (\xi_2 - \xi_1). \quad (135,9)$$

Сумма тепла Q и работы $R = \alpha(\xi_2 - \xi_1)$ при этом же процессе равна, как и следовало, изменению энергии $E_{s2} - E_{s1}$.

§ 136. Поверхностное натяжение кристаллов

Поверхностное натяжение α анизотропного тела — кристалла ²⁾ — различно для различных его граней; можно сказать, что оно является функцией от направления грани (т. е. её индексов Миллера). Эта функция имеет довольно своеобразный характер. С одной стороны, разность значений α для двух кристаллических плоскостей со сколь угодно близкими направлениями тоже сколь угодно мала, т. е.

¹⁾ Коэффициент α есть функция всего одной независимой переменной; для такой функции понятия частных производных по μ и по T сами по себе не имеют смысла. Однако тем самым, что мы положили

$$N_s = -\left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu}\right)_T = 0,$$

мы формально допустили, что $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu}\right)_T = 0$; в этих условиях, очевидно, имеет место

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\mu},$$

что и использовано в выражении (135,6) для поверхностной энтропии.

²⁾ Имеется в виду поверхностное натяжение на границе кристалла с газом или жидкостью.

Отметим, что сколько-нибудь достоверные, экспериментально измеренные значения этой величины в настоящее время не известны ни для одного кристалла; трудность её измерения связана с тем, что поверхностное натяжение вообще очень мало сказывается на происходящих в твёрдых телах явлениях,

поверхностное натяжение может быть представлено в виде непрерывной функции направления грани. С другой стороны, однако, можно показать, что эта функция ни в одной точке не имеет определённой производной. Так, например, рассматривая семейство кристаллических плоскостей, пересекающихся вдоль одной прямой (пусть φ — угол поворота вокруг этой прямой, определяющий направление плоскости), мы обнаружим, что функция $\alpha = \alpha(\varphi)$ имеет для каждого значения φ две различные производные — в направлении увеличения и в направлении уменьшения её аргумента ¹⁾.

Предположим, что нам известно поверхностное натяжение как функция направления граней. Возникает вопрос, как с помощью этой функции определить равновесную форму (огранку) кристалла; подчеркнём, что наблюдаемая в обычных условиях огранка определяется условиями роста кристалла и отнюдь не является равновесной. Равновесная форма определяется условием минимальности потенциала Ω (при заданных T , μ и объёме V кристалла), или, что то же, условием минимальности его поверхностной части. Последняя равна

$$\Omega_s = \oint \alpha d\mathcal{S},$$

где интеграл берётся по всей поверхности кристалла (для изотропного тела $\alpha = \text{const}$, $\Omega_s = \alpha \mathcal{S}$ и равновесная форма определяется просто условием минимальности полной площади \mathcal{S} , т. е. является сферой).

Пусть $z = z(x, y)$ есть уравнение поверхности кристалла, и введём обозначения

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}$$

для производных, определяющих направление поверхности в каждой её точке; α может быть выражено в виде их функции $\alpha = \alpha(p, q)$. Равновесная форма определится условием

$$\int \alpha(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2} \cdot dx dy = \min \quad (136,1)$$

при дополнительном условии

$$\int z dx dy = \text{const} \quad (136,2)$$

(постоянство объёма). Эта вариационная задача приводит к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial q} = 2\lambda, \quad (136,3)$$

¹⁾ Подробнее — см. Л. Ландау, О равновесной форме кристаллов, Сборник в честь 70-летия А. Ф. Иоффе, 1950 г.

где введено обозначение

$$f(p, q) = \alpha(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2}, \quad (136,4)$$

а λ — постоянная.

Далее, имеем по определению $dz = p dx + q dy$; вводя вспомогательную функцию

$$\zeta = px + qy - z, \quad (136,5)$$

имеем для неё $d\zeta = x dp + y dq$ или

$$x = \frac{\partial \zeta}{\partial p}, \quad y = \frac{\partial \zeta}{\partial q}, \quad (136,6)$$

причём ζ рассматривается здесь как функция от p и q . Переписав производные по x и y в (136,3) в виде якобианов, умножив обе стороны равенства на $\frac{\partial(x, y)}{\partial(p, q)}$ и воспользовавшись (136,6), получим уравнение

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)} + \frac{\partial\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)} = 2\lambda \frac{\partial\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p, q)}.$$

Это уравнение имеет интеграл

$$f = \lambda \zeta = \lambda (px + qy - z),$$

или

$$z = \frac{1}{\lambda} \left(p \frac{\partial f}{\partial p} + q \frac{\partial f}{\partial q} - f \right). \quad (136,7)$$

Но это есть не что иное, как уравнение огибающей поверхности семейства плоскостей

$$px + qy - z = \frac{1}{\lambda} \alpha(p, q) \sqrt{1 + p^2 + q^2} \quad (136,8)$$

(где p, q играют роль параметров).

Полученный результат может быть сформулирован в виде следующего геометрического построения. На каждом радиусе-векторе, проведённом из начала координат, откладываем отрезок, длина которого пропорциональна $\alpha(p, q)$, где p, q определяют направление радиусе-вектора¹⁾. Через концы отрезков проводятся перпендикулярные к ним плоскости; огибающая этих плоскостей и даёт равновесную форму кристалла. Это правило принадлежит Г. В. Вульффу.

Можно показать (см. цитированную на стр. 456 статью), что своеобразный характер функции α , упомянутый в начале параграфа, может привести к тому, что определяемая этим правилом равновесная форма кристалла будет содержать ряд плоских участков, соответствующих кристаллическим плоскостям с небольшими значениями

1) Три направляющих косинуса радиуса-вектора пропорциональны соответственно $p, q, -1$.

индексов Миллера. Величина плоских участков быстро уменьшается с увеличением индексов Миллера. Практически это должно привести к тому, что равновесная форма будет состоять из небольшого числа плоских участков, которые, однако, не пересекаются под углами, а соединены закруглёнными участками.

§ 137. Поверхностное давление

Условие равенства давлений двух соприкасающихся фаз мы обосновывали (§ 77) как выражающее собой равенство сил, с которыми действуют друг на друга обе фазы по поверхности их соприкосновения. При этом, однако, мы, как и везде, пренебрегали всеми поверхностными эффектами. Между тем ясно, что если поверхность раздела фаз — не плоская, то при её смещении изменятся, вообще говоря, её площадь, а потому и энергия. Другими словами, наличие искривлённой поверхности раздела между фазами приводит к появлению дополнительных сил, связанных со свойствами этой поверхности. В результате давления обеих фаз уже не будут равными друг другу; их разность называют *поверхностным давлением*.

Таким образом, условия равновесия фаз требуют теперь равенства лишь их температур и химических потенциалов. Ввиду этого, естественно, для вычисления поверхностного давления следует рассмотреть величину, являющуюся термодинамическим потенциалом по отношению именно к этим переменным, т. е. потенциал Ω .

Рассмотрим две изотропные фазы (две жидкости или жидкость и пар), и пусть их давления и объёмы будут соответственно P_1, V_1 и P_2, V_2 . Тогда объёмная часть потенциала Ω для всей системы будет равна $\Omega_0 = -P_1V_1 - P_2V_2$, поскольку для каждой из фаз он равен соответственно $-P_1V_1$ и $-P_2V_2$. Подставляя это в (135,5), получим:

$$\Omega = -P_1V_1 - P_2V_2 + \alpha\delta. \quad (137,1)$$

В состоянии термодинамического равновесия потенциал Ω системы должен иметь минимум по отношению к смещению поверхности раздела при постоянных температуре, химическом потенциале и объёме ($V_1 + V_2$); другими словами, должно быть $d\Omega = 0$ при дополнительных условиях

$$T = \text{const}, \quad \mu = \text{const}, \quad V_1 + V_2 = \text{const}.$$

Дифференциал $d\Omega$ можно найти из выражения (137,1). При этом надо иметь в виду, что P_1 и P_2 — давления двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом, — 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 ; следова-

тельно, при дифференцировании Ω надо P_1 и P_2 , а также α считать постоянными. Мы находим, таким образом,

$$d\Omega = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \alpha d\delta,$$

где dV_1 , dV_2 и $d\delta$ — изменения соответствующих величин при бесконечно малом смещении поверхности. Поскольку полный объём должен быть постоянным, т. е. $dV_1 = -dV_2$, то

$$d\Omega = -dV_1(P_1 - P_2) + \alpha d\delta = 0,$$

или

$$P_1 - P_2 = \alpha \frac{d\delta}{dV_1}. \quad (137,2)$$

В дифференциальной геометрии показывается, что производная

$$\frac{d\delta}{dV_1} = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'},$$

где r и r' — главные радиусы кривизны поверхности в данной её точке (r и r' должны в этой формуле считаться положительными, когда они направлены внутрь первой фазы). Подставляя это выражение в (137,2), находим:

$$P_1 - P_2 = \alpha \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right). \quad (137,3)$$

Эта формула (называемая *формулой Лапласа*) определяет разность давлений в обеих фазах в любой точке поверхности раздела между ними. В случае плоской поверхности раздела (r и r' бесконечны) давления в обеих фазах одинаковы.

Если первая фаза представляет собой шар, погружённый во вторую фазу (капля жидкости в паре или пузырёк пара в жидкости), то поверхность раздела есть сферическая поверхность и её главные радиусы кривизны равны друг другу и имеют во всех точках одинаковое значение (равное радиусу r шара). Формула (137,3) приобретает тогда вид

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r}. \quad (137,4)$$

Эта формула может быть выведена и непосредственно из (137,2), если заметить, что в этом случае $\delta = 4\pi r^2$, $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, и потому $d\delta = 8\pi r dr$, $dV = 4\pi r^2 dr$, так что

$$\frac{d\delta}{dV} = \frac{2}{r}.$$

Полученные формулы определяют лишь разность давлений в обеих фазах; вычислим теперь каждое из этих давлений в отдельности. Если бы поверхность раздела между фазами была плоская, то давления обеих фаз были бы равны друг другу. Обозначим их общее значе-

ние в этом случае (при заданной температуре) посредством P_0 и введём величины $\delta P_1 = P_1 - P_0$, $\delta P_2 = P_2 - P_0$, т. е. изменения давлений обеих фаз благодаря искривлённости поверхности раздела.

Пусть μ_1 и μ_2 — химические потенциалы обеих фаз. Так как 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:

$$v_1 \delta P_1 - v_2 \delta P_2 = 0 \quad (137,5)$$

(см. (24,12)). При этом изменения давления δP_1 и δP_2 предполагаются малыми (что справедливо благодаря незначительности поверхностных эффектов); v_1 и v_2 — молекулярные объёмы первой и второй фаз. Рассматривая случай сферической поверхности раздела (шарообразна первая фаза), пользуемся формулой (137,4), переписав её в виде

$$\delta P_1 - \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r}.$$

Из полученных двух уравнений определяем δP_1 и δP_2 :

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_2}{v_2 - v_1}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_1}{v_2 - v_1}. \quad (137,6)$$

Для капли жидкости в паре имеем: $v_1 \ll v_2$; рассматривая пар как идеальный газ, имеем для его молекулярного объёма $v_2 = kT/P_2 \cong kT/P_0$ и в результате получим из (137,6):

$$\delta P_{\text{ж}} = \frac{2\alpha}{r}, \quad \delta P_{\text{г}} = \frac{2v_{\text{ж}}\alpha}{rkT} P_0 \quad (137,7)$$

(для ясности пишем индексы «ж» и «г» вместо 1 и 2). Давление пара над жидкой каплей, таким образом, уменьшается с увеличением радиуса капли, стремясь к значению, которое оно имеет над плоской поверхностью жидкости.

Аналогично найдём для пузырька пара в жидкости те же формулы (137,7) с обратными знаками в них.

§ 138. Поверхностное натяжение растворов

Рассмотрим теперь поверхность раздела между жидким раствором и газообразной фазой; речь может идти о каком-либо газе и его растворе в жидкости, о жидком растворе и его паре и т. п.

Подобно тому как это было сделано в § 135, произведём разделение всех термодинамических величин рассматриваемой системы на объёмные и поверхностные части; способ разделения фиксируется условиями $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ для объёма и числа частиц растворителя. Другими словами, весь объём V системы делится целиком между двумя фазами, причём так, что, умножив V_1 и V_2 на

соответствующие объёмные плотности чисел частиц растворителя, мы получим в сумме как раз полное число N частиц растворителя в системе. Таким образом, по определению поверхностная часть $N_s = 0$.

Наряду с другими величинами будет представлено в виде суммы двух частей и число частиц растворённого вещества: $n = n_0 + n_s$. Можно сказать, что n_0 есть количество растворённого вещества, которое было бы заключено в объёмах V_1 и V_2 , будь оно распределено в них с постоянной вдоль каждого из них концентрацией, равной объёмной концентрации соответствующего раствора. Определённое таким образом число n_0 может быть как больше, так и меньше истинного полного числа частиц растворённого вещества n . Если $n_s = n - n_0 > 0$, то это значит, что растворённое вещество скапливается с повышенной концентрацией в поверхностном слое (так называемая *положительная адсорбция*). Если же $n_s < 0$, то это значит, что в поверхностном слое имеется пониженная по сравнению с объёмной концентрация (*отрицательная адсорбция*).

Коэффициент поверхностного натяжения раствора является функцией уже не одной, а двух независимых переменных. Поскольку производная от потенциала Ω по химическому потенциалу (взята с обратным знаком) даёт соответствующее число частиц, то n_s можно получить путём дифференцирования $\Omega_s = \alpha \delta$ по химическому потенциалу μ' растворённого вещества¹⁾:

$$n_s = - \frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu'} = - \delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'} \right)_T. \quad (138,1)$$

Предположим, что давление газообразной фазы настолько мало, что его влиянием на свойства жидкой фазы можно пренебречь. Тогда производную от α в формуле (138,1), которая должна быть взята вдоль кривой равновесия фаз при заданной температуре, можно заменить производной, взятой при постоянном — равном нулю — давлении (и постоянной T). Рассматривая α как функцию температуры и концентрации c раствора, можно переписать формулу (138,1) в виде

$$n_s = - \delta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c} \right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial \mu'} \right)_{T, P}. \quad (138,2)$$

1) Коэффициент α есть теперь функция двух независимых переменных, например μ' и T ; производная же $\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu'}$ должна браться при постоянных T и химическом потенциале μ растворителя. Но принятое нами условие

$$N_s = - \left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu} \right)_{\mu', T} = 0$$

означает, что мы формально положили $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu} \right)_{\mu', T} = 0$, что и даёт возможность написать равенство (138,1) (ср. сноску на стр. 455).

Но согласно термодинамическому неравенству (94,7) производная $\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{T, P}$ всегда положительна. Поэтому из (138,2) следует, что n_s и $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)_T$ имеют противоположные знаки. Это значит, что если растворённое вещество повышает поверхностное натяжение (α возрастает с увеличением концентрации раствора), то оно адсорбируется отрицательно. Вещества же, понижающие поверхностное натяжение, адсорбируются положительно.

Если раствор — слабый, то химический потенциал растворённого вещества имеет вид $\mu' = kT \ln c + \psi(P, T)$, и, подставляя это выражение в (138,2), найдём:

$$n_s = -\frac{c}{kT} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)_T. \quad (138,3)$$

Аналогичная формула

$$n_s = -\frac{P}{kT} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T \quad (138,4)$$

получается для адсорбции газа (с давлением P) жидкой поверхностью.

Если слабым является не только раствор, но и адсорбция из него, то можно разложить α в ряд по степеням c и написать приближённо:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c,$$

где α_0 — поверхностное натяжение на границе двух фаз чистого растворителя. Из (138,3) находим тогда:

$$\alpha_1 = -\frac{n_s k T}{\frac{\partial \alpha}{\partial c}},$$

так что

$$\alpha - \alpha_0 = -\frac{n_s k T}{\frac{\partial \alpha}{\partial c}}. \quad (138,5)$$

Обратим внимание на формальное сходство этой формулы с формулой Вант-Гоффа для осмотического давления (роль объёма играет здесь площадь поверхности).

§ 139. Адсорбция

Под *адсорбцией* в узком смысле слова понимают те случаи, когда растворимое вещество концентрируется практически лишь на поверхности конденсированной фазы (адсорбента)¹⁾, практически не проникая в его объём. Образующуюся таким образом «адсорбционную плёнку» можно характеризовать «поверхностной концентрацией» γ , определяемой как количество частиц адсорбированного вещества, приходящееся на единицу площади поверхности. При малых давлениях газа, из кото-

1) Для определённости мы имеем в виду адсорбцию из газообразной фазы.

рого происходит адсорбция, концентрация γ должна быть пропорциональна давлению¹⁾; при больших же давлениях увеличение γ замедляется, стремясь к предельному значению, соответствующему образованию так называемой мономолекулярной плёнки с плотно расположенными молекулами адсорбируемого вещества.

Пусть μ' есть химический потенциал адсорбированного вещества. Тем же способом, как это было сделано в § 94 для объёмных растворов, можно получить для адсорбции термодинамическое неравенство

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma}\right)_T > 0, \quad (139,1)$$

вполне аналогичное неравенству (94,7). С другой стороны, согласно (138,1) имеем:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'}\right)_T = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'}\right)_T, \quad (139,2)$$

и ввиду неравенства (139,1) отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T < 0, \quad (139,3)$$

т. е. поверхностное натяжение убывает с увеличением поверхностной концентрации.

Предположим, что адсорбция происходит из насыщенного пара адсорбируемого вещества. Такой пар обладает (при заданной температуре) вполне определённым значением химического потенциала, равным химическому потенциалу $\mu_{ж}$ жидкой фазы этого вещества. Концентрация γ должна установиться такой, чтобы химический потенциал адсорбционной плёнки μ' был равен этому же значению $\mu_{ж}$. При этом возможны два случая. В одном из них равенство $\mu' = \mu_{ж}$ достигается уже при некотором конечном значении концентрации γ , соответственно чему образуется плёнка такого же характера, как при адсорбции из ненасыщенного пара. В другом же случае $\mu_{ж}$ есть предельное значение, которое достигается монотонно возрастающим химическим потенциалом плёнки лишь в пределе $\gamma \rightarrow \infty$; физически это означает, что на поверхности адсорбента должен образоваться макроскопически толстый слой жидкого адсорбируемого вещества, так что насыщенный пар будет соприкасаться непосредственно со своей же жидкой фазой. Этот случай соответствует тому, что называется *полным смачиванием*: адсорбируемое вещество полностью смачивает поверхность адсорбента.

Минимальная работа, которую надо затратить для образования адсорбционной плёнки, равна соответствующему изменению термо-

¹⁾ Это правило, однако, практически не выполняется для адсорбции на поверхности твёрдого тела ввиду того, что эта поверхность фактически никогда не бывает сколько-нибудь однородной.

динамического потенциала Ω :

$$R_{\min} = \delta(\alpha - \alpha_0), \quad (139,4)$$

где α_0 — поверхностное натяжение на чистой поверхности. Отсюда находим согласно (89,4) теплоту адсорбции

$$Q = -\delta T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\alpha - \alpha_0}{T} \right)_P. \quad (139,5)$$

Адсорбционную плёнку можно рассматривать как своеобразную «двухмерную» термодинамическую систему, которая может быть как изотропной, так и анизотропной, несмотря на изотропию обеих объёмных фаз ¹⁾. Возникает вопрос о возможных типах симметрии плёнки.

Аналогом обычных твёрдых кристаллов являлась бы «твёрдокристаллическая» плёнка, в которой атомы расположены правильным образом в узлах двухмерной (плоской) решётки. Это расположение могло бы быть описано двухмерной «функцией плотности» $\rho(x, y)$ (ср. § 121). Однако исследование, аналогичное произведённому в § 121 для трёхмерного случая, обнаруживает, что такая решётка не может существовать, так как она должна «размываться» в результате тепловых флуктуаций (так что единственной возможностью оказывается $\rho = \text{const}$). Именно, средний квадрат флуктуационного смещения определяется интегралом того же вида (121,2), что и для трёхмерной кристаллической решётки:

$$\overline{u^2} \sim kT \int \int \frac{df_x df_y}{\Psi_{II}(f_x, f_y)};$$

но в двухмерном случае такой интеграл расходится логарифмически при малых значениях волнового вектора.

Во избежание недоразумений необходимо, однако, сделать следующую оговорку. Указанное исследование доказывает лишь, что флуктуационные деформации обращаются в бесконечность при неограниченном возрастании размеров (площади) системы ²⁾ (в то время как для трёхмерной кристаллической решётки характерно как раз то, что эти деформации остаются конечными и для неограниченной системы). Фактически, однако, размеры плёнки, при которых флуктуации остаются ещё малыми, могут оказаться довольно большими. В таких случаях плёнка конечных размеров могла бы практически проявлять

¹⁾ Мы имеем здесь в виду адсорбцию на поверхности жидкости; адсорбция на твёрдой поверхности в данном аспекте не представляет интереса ввиду отмеченной выше фактически всегда имеющей место её неоднородности.

Отметим, что принципиально возможна также анизотропия поверхности раздела между двумя изотропными фазами (жидкость и пар) одного и того же чистого вещества.

²⁾ Что допускает рассмотрение сколь угодно малых значений волнового вектора f .

«твёрдо-кристаллические» свойства, и для неё можно было бы приближённо говорить о двухмерной решётке.

В строгом же смысле для двухмерной плёнки, рассматриваемой как неограниченное образование, можно говорить лишь о симметрии корреляции между расположениями различных молекул при заданном положении одной из них; в этом смысле анизотропная плёнка представляет собой двухмерный аналог трёхмерных жидких кристаллов (см. § 122). Соответственно этому типы симметрии плёнок должны классифицироваться по точечным группам (комбинациями плоскостей и осей симметрии). При этом повороты вокруг осей и отражения в плоскостях должны, разумеется, совмещать плоскость плёнки саму с собой и оставлять к тому же неизменным взаимное расположение двух фаз, на границе которых находится плёнка (последнее означает, что невозможна плоскость симметрии, совпадающая с плоскостью плёнки). Таким образом, плёнка может обладать только перпендикулярной к её плоскости осью симметрии и проходящими через эту ось плоскостями симметрии. Другими словами, возможные типы симметрии плёнки исчерпываются точечными группами C_n и C_{nv} .

Подобно тому как это имеет место у трёхмерных тел, у двухмерных плёнок тоже возможно существование различных фаз, переходы между которыми могут осуществляться как путём переходов первого, так и второго рода.

Переходы первого рода могут иметь место между любыми фазами — как фазами различной, так и одинаковой симметрии (в том числе переходы между двумя изотропными фазами типа переходов газ — жидкость). Условия равновесия двух фаз плёнки требуют равенства наряду с их температурами и химическими потенциалами также и их поверхностных натяжений. Последнее условие соответствует условию равенства давлений в случае объёмных фаз и выражает собой просто требование взаимного компенсирования сил, с которыми действуют друг на друга обе фазы.

Переходы же второго рода возможны лишь между фазами различной симметрии. Под переходами второго рода мы снова подразумеваем переходы с непрерывным изменением состояния системы (плёнки); однако в отличие от трёхмерного случая здесь, повидимому, нельзя утверждать, что в точке перехода первые производные термодинамических величин (сжимаемость, коэффициент теплового расширения и т. п.) испытывают конечный скачок. Теоретическое исследование этого вопроса в общем виде представляет, как и в трёхмерном случае, очень большие трудности и до сих пор не было произведено. Л. Онсагер¹⁾ произвёл исследование некоторой конкретной модели двухмерной системы частиц и обнаружил, что упомянутые выше первые производные испытывают не конечный скачок, а имеют

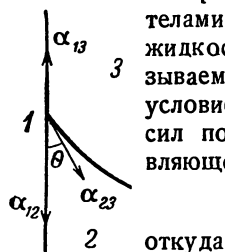
¹⁾ Подробности этого весьма сложного исследования см. Л. Онсагер, Phys. Rev. **65**, 117, 1944; **76**, 1233, 1244, 1949.

в точке перехода особенность логарифмического типа. Возможно, что такого рода особенность термодинамических величин в точке перехода второго рода является характерной и для общего случая непрерывных переходов во всякой двухмерной системе.

§ 140. Краевой угол

Рассмотрим соприкосновение трёх тел — твёрдого, жидкости и газа (или твёрдого и двух жидких); отличая их соответственно индексами 1, 2 и 3, обозначим коэффициенты поверхностного натяжения на их границах посредством α_{12} , α_{13} , α_{23} (рис. 62).

К линии соприкосновения всех трёх тел приложены три силы поверхностного натяжения, каждая из которых направлена внутрь поверхности раздела между соответствующими двумя телами. Обозначим посредством θ угол между поверхностью жидкости и плоской поверхностью твёрдого тела — так называемый *краевой угол*. Значение этого угла определяется условием механического равновесия: равнодействующая трёх сил поверхностного натяжения не должна иметь составляющей вдоль поверхности твёрдого тела:



$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta,$$

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \quad (140,1)$$

Если $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, т. е. поверхностное натяжение между газом и твёрдым телом больше, чем между твёрдым телом и жидкостью, то $\cos \theta > 0$ и краевой угол — острый (как на рис. 62). Если же $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, то краевой угол — тупой.

Из выражения (140,1) видно, что во всяком реальном случае устойчивого соприкосновения должно выполняться неравенство

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leq \alpha_{23}; \quad (140,2)$$

в противном случае условие равновесия привело бы к бессмысленному мнимому значению угла θ . С другой стороны, если понимать под α_{12} , α_{13} , α_{23} значения соответствующих коэффициентов для каждой пары тел самой по себе, в отсутствии третьего тела, то вполне может оказаться, что условие (140,2) не соблюдается. В действительности, однако, надо иметь в виду, что при соприкосновении трёх различных веществ на поверхности раздела каждых двух из них может, вообще говоря, образовываться адсорбционная плёнка третьего вещества, понижающая поверхностное натяжение. Получающиеся в результате коэффициенты α во всяком случае будут удовлетворять неравенству (140,2), и такая адсорбция непременно произойдёт, если без неё это неравенство не выполняется.

Если жидкость полностью смачивает твёрдую поверхность ¹⁾, то на последней образуется не адсорбционная, а макроскопически толстая жидкая плёнка (см. § 139). В результате газ будет соприкасаться везде с одним и тем же жидким веществом, а поверхностное натяжение между твёрдым телом и газом вообще выпадет из рассмотрения. Условие механического равновесия ласт просто $\cos \theta = 1$, т. е. краевой угол будет равен нулю.

Аналогичные соображения справедливы для соприкосновения трёх тел, из которых ни одно не является твёрдым — капля жидкости (3 на рис. 63) на поверхности другой жидкости (1), граничащей с газом (2). Краевые углы θ_1 и θ_2 в этом случае определяются равенством нулю равнодействующей трёх сил поверхностного натяжения, т. е. векторной суммы:

$$\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} = 0. \quad (140,3)$$

При этом, очевидно, каждая из величин α_{12} , α_{13} , α_{23} должна быть не больше суммы и не меньше разности двух других.

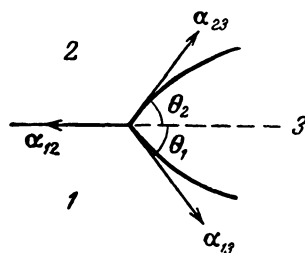


Рис. 63.

§ 141. Жидкая плёнка на твёрдой поверхности

Рассмотрим тонкий слой, образуемый на твёрдой поверхности смачивающей её жидкостью; мы будем говорить об этом слое как о жидкой плёнке (не смешивать её с адсорбционной плёнкой, о которой шла речь в § 139 и которая обладает толщиной порядка величины молекулярных размеров!).

Химический потенциал μ жидкости в плёнке зависит от толщины d плёнки, как от параметра. С увеличением d потенциал μ монотонно возрастает, стремясь к пределу μ_0 — химическому потенциалу массивной жидкости (в соответствии со сказанным в § 139 о случае полного смачивания). Задача об определении закона этого возрастания до настоящего времени не была полностью исследована. В частности, не исследован вопрос о влиянии, которое могут оказать на этот закон флуктуационные изменения формы свободной поверхности плёнки. Если же рассматривать плёнку просто как плоскопараллельный слой жидкости толщины d и считать, что между удалёнными молекулами действуют ван-дер-ваальсовы силы притяжения, то получается закон вида

$$\mu = \mu_0 - \frac{a}{d^3}, \quad (141,1)$$

где a — положительная постоянная.

¹⁾ При этом во всяком случае имеет место неравенство $\alpha_{13} - \alpha_{12} > \alpha_{23}$ для поверхностных натяжений пар чистых веществ.

Действительно, химический потенциал, будучи производной от свободной энергии по числу частиц, определяется приращением свободной энергии плёнки при добавлении к ней бесконечно тонкого слоя жидкости. При сделанных предположениях отличие μ от μ_0 будет связано лишь с разницей между взаимодействием молекул в этом бесконечно тонком слое с частицами твёрдого тела и взаимодействием тех же молекул с молекулами жидкости, которая заполняла бы занимаемый твёрдым телом объём. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия двух молекул обратно пропорциональна шестой степени их взаимного расстояния; интегрирование же по всему объёму твёрдого тела как раз и даст закон $1/d^3$, где d — ближайшее расстояние от точки добавляемого бесконечно тонкого слоя до поверхности твёрдого тела.

Рассмотрим жидкую плёнку, образовавшуюся на вертикальной твёрдой стенке сосуда в поле тяжести. Согласно общему условию равновесия во внешнем поле (§ 25) вдоль плёнки должно выполняться условие $\mu + mgz = \text{const}$ (m — масса молекулы, z — высота, которую условимся отсчитывать от поверхности жидкости в сосуде). В основном объёме жидкости ($z = 0$) должно быть $\mu = \mu_0$, так что это условие можно написать в виде

$$\mu + mgz = \mu_0. \quad (141,2)$$

Зная зависимость μ от d , отсюда можно определить зависимость толщины плёнки от высоты. Так, если исходить из выражения (141,1), получается

$$d = \left(\frac{a}{mgz} \right)^{1/3}. \quad (141,3)$$

§ 142. Образование зародышей

Если вещество находится в метастабильном состоянии, то рано или поздно оно перейдёт в другое — устойчивое. Например, переохлаждённый пар с течением времени конденсируется в жидкость; перегретая жидкость превращается в пар. Этот переход совершается следующим образом. В однородной фазе образуются благодаря флуктуациям небольшие скопления другой фазы; например, в паре образуются капельки жидкости. Если пар является устойчивой фазой, то эти капельки всегда неустойчивы и с течением времени исчезают. Если же пар переохлаждён, то при достаточно больших размерах появившихся в нём капелек последние оказываются устойчивыми и с течением времени будут продолжать расти, делаясь как бы центрами конденсации пара. Достаточно большие размеры капелек необходимы для того, чтобы скомпенсировать энергетически невыгодный эффект появления поверхности раздела между жидкостью и паром.

Таким образом, для всякой метастабильной фазы существуют некоторые минимальные размеры, которыми должно обладать образовавшееся внутри неё вследствие флуктуации скопление другой фазы, для того чтобы эта другая фаза оказалась устойчивей первоначальной. При меньших размерах основная фаза остаётся устойчивей этих флуктуаций, так что последние вновь исчезают. Такие скопления, обладающие указанными минимальными размерами, 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 фазой¹⁾.

Рассмотрим подробно образование зародышей в изотропных фазах — образование капелек жидкости в переохлаждённом паре или пузырьков пара в перегретой жидкости. Зародыш можно считать шарообразным, так как благодаря его очень малым размерам влиянием поля тяжести на его форму можно полностью пренебречь. При равновесии имеем согласно (137,4) $P' - P = 2\alpha/r$, откуда для радиуса зародыша имеем:

$$r = \frac{2\alpha}{P' - P} \quad (142,1)$$

(штрихованные величины относятся везде к зародышу, а без штриха — к основной, метастабильной, фазе).

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 (142,1). Согласно формуле (110,1) вероятность такой флуктуации пропорциональна $e^{-R_{\min}/kT}$, где R_{\min} — минимальная работа, которую необходимо затратить для образования зародыша. Поскольку температура и химический потенциал зародыша равны значениям этих величин для окружающей «среды» (основной фазы), то эта работа равна разности потенциалов Ω после и до образования зародыша. До образования зародыша объём метастабильной фазы был равен $V + V'$, а её потенциал $\Omega = -P(V + V')$. После образования зародыша потенциал Ω для всей системы делается равным $-PV - P'V' + \alpha\delta$. Поэтому

$$R_{\min} = -(P' - P)V' + \alpha\delta. \quad (142,2)$$

Поскольку зародыш имеет шарообразную форму, его объём и поверхность равны $V' = \frac{4}{3}\pi r^3$, $\delta = 4\pi r^2$. Подставляя это в (142,2)

1) Следует иметь в виду, что описываемый механизм образования новой фазы может реально осуществляться лишь в достаточно чистом веществе. На практике же центрами образования новой фазы обычно являются всякого рода «загрязнения» — пылинки, ионы и т. п.

и заменяя r его выражением из (142,1), находим:

$$R_{\min} = \frac{16\pi a^3}{3(P' - P)^2}.$$

Таким образом, вероятность w образования зародыша пропорциональна

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{16\pi a^3}{3kT(P' - P)^2} \right\}. \quad (142,3)$$

Обозначим, как и в предыдущем параграфе, посредством P_0 давление обеих фаз при данной температуре, когда поверхность их соприкосновения плоская, и введём 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 связаны соотношением (137,5)

$$v'\delta P' - v\delta P = 0, \quad (142,4)$$

где v' и v — молекулярные объёмы зародыша и метастабильной фазы.

В формуле (142,3) можно написать $\delta P' - \delta P$ вместо $P' - P$. Выражая $\delta P'$ через δP из (142,4) и подставляя в (142,3), находим вероятность образования зародыша в слабо перегретой или переохлаждённой фазе:

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{16\pi a^3 v'^2}{3kT(v - v')^2 \delta P^2} \right\}. \quad (142,5)$$

Пусть метастабильной фазой является перегретая жидкость, в которой образуются зародыши газообразной фазы, т. е. пузырьки пара. В этом случае в (142,5) можно пренебречь v по сравнению с v' , и мы находим:

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{16\pi a^3}{3kT(\delta P)^2} \right\}. \quad (142,6)$$

Для образования же зародышей (капелек) жидкости в переохлаждённом паре можно в (142,5) пренебречь v' по сравнению с v (в разности $v - v'$), а для v воспользоваться формулой Клапейрона, т. е. подставить $v = \frac{kT}{P} \cong \frac{kT}{P_0}$. Это даёт:

$$w \sim \exp \left\{ -\frac{16\pi a^3 v'^2 P_0^2}{3(kT)^2 \delta P^2} \right\}. \quad (142,7)$$

Если $\delta P/P$ не мало, то формулой (142,7) нельзя пользоваться, так как объём пара сильно меняется с давлением, и сделанные приближения будут недействительны. Воспользуемся тогда общей формулой (142,3). 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 её 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:

$$\delta P' = P' - P_0 = \frac{kT}{v'} \ln \frac{P}{P_0}.$$

Из (142,4) следует, что в рассматриваемом случае $\delta P' \gg \delta P$. Поэтому можно написать

$$P' - P = \frac{kT}{v'} \ln \frac{P}{P_0}.$$

Подставляя это выражение в (142,3), находим окончательно:

$$\omega \sim \exp \left\{ - \frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3(kT)^3 \ln^2 \frac{P}{P_0}} \right\}. \quad (142,8)$$

При малых отношениях $\delta P/P_0$ эта формула вновь переходит в (142,7).

В формулах (142,5—7) можно ввести вместо δP 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 перегрев метастабильной фазы). Согласно формуле Клапейрона-Клаузиуса δT и δP связаны соотношением

$$\delta P = \frac{q}{T_0(v - v')} \delta T,$$

где q — теплота перехода из метастабильной фазы в фазу зародыша, отнесённая к одной частице. Подставляя это выражение в (142,5), находим вероятность образования зародыша в переохлаждённой фазе в виде

$$\omega \sim \exp \left\{ - \frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3q^2 k (\delta T)^2} \right\} \quad (142,9)$$

(δT предполагается малым, так что T можно заменить на T_0).

Если насыщенный пар соприкасается с твёрдой поверхностью (стенки сосуда), полностью смачиваемой данной жидкостью, то конденсация пара будет происходить без образования зародышей, непосредственно на этой поверхности. Образование жидкой плёнки на твёрдой поверхности в этом случае не связано с затратой работы на образование поверхности, а потому существование метастабильной фазы (переохлаждение пара) невозможно.

По такой же причине невозможен, вообще говоря, перегрев твёрдого тела с открытой поверхностью. Дело в том, что жидкости обычно полностью смачивают поверхность твёрдой фазы того же вещества, а это означает, что образование жидкого слоя на поверхности плавящегося тела не связано с затратой работы на образование новой поверхности.

ЗАДАЧА

Определить вероятность образования зародыша жидкости на твёрдой поверхности при известном (отличном от нуля) значении краевого угла θ .

Решение. Зародыш будет иметь форму шарового сегмента с радиусом основания $r \sin \theta$ (r — радиус соответствующего шара). Его объём равен

$$V = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta),$$

а поверхности его сферической части и основания — соответственно $2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$ и $\pi r^2 \sin^2 \theta$. Используя соотношение (140.1), определяющее краевой угол, найдём, что изменение Ω_s при образовании зародыша равно

$$\alpha \cdot 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) - \alpha \cos \theta \cdot \pi r^2 \sin^2 \theta = \alpha \pi r^2 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta),$$

где α — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкости и пара. Это изменение Ω_s — такое же, какое имело бы место при образовании в паре шарового зародыша с объёмом V и с поверхностным натяжением

$$\alpha_{\text{эфф}} = \alpha \left(\frac{1 - \cos \theta}{2} \right)^{2/3} (2 + \cos \theta)^{1/3}.$$

Соответственно, искомые формулы для образования зародышей получаются из выведенных в тексте путём замены в них α на $\alpha_{\text{эфф}}$.

§ 143. Флуктуации изгиба длинных молекул

В обычных молекулах сильное взаимодействие атомов сводит внутримолекулярное тепловое движение лишь к малым колебаниям атомов около их положений равновесия, практически не меняющим форму молекулы. Совсем иной характер имеет поведение молекул, представляющих собой очень длинные цепи атомов (например, длинные полимерные углеводородные цепи). Большая длина молекулы, а также сравнительная слабость сил, стремящихся удержать равновесную прямолинейную форму молекулы, приводят к тому, что флуктуационные изгибы молекулы могут стать весьма значительными, вплоть до «скручивания» молекулы. Большая длина молекулы позволяет рассматривать её как своеобразную макроскопическую линейную систему, и для вычисления средних значений величин, характеризующих её изгиб, можно применить статистические методы

(излагаемые ниже результаты принадлежат С. Е. Бреслеру и Я. И. Френкелю, 1939)¹⁾.

Будем рассматривать молекулы, имеющие вдоль своей длины однородное строение (как это имеет место у длинных полимерных цепей). Интересуясь лишь их формой, мы можем рассматривать такую молекулу как однородную сплошную нить. Форма этой нити определяется заданием в каждой её точке «вектора кривизны» ρ , направленного вдоль главной нормали к кривой и по величине равного её обратному радиусу кривизны.

Испытываемые молекулой изгибы являются, вообще говоря, слабыми в том смысле, что её кривизна в каждой точке мала (ввиду большой длины молекулы это, разумеется, отнюдь не исключает того, что относительные смещения её удалённых точек могут оказаться весьма значительными). Для малых значений вектора ρ свободная энергия изогнутой молекулы (отнесённая к единице её длины) может быть разложена по степеням компонент этого вектора. Поскольку свободная энергия минимальна в положении равновесия (прямолинейная форма, $\rho = 0$ во всех точках), то линейные члены в разложении отсутствуют, и мы получим:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i, k} a_{ik} \rho_i \rho_k, \quad (143,1)$$

где значения коэффициентов a_{ik} представляют собой характеристику свойств прямолинейной молекулы (её «сопротивления изгибу») и ввиду предполагаемой однородности молекулы постоянны вдоль её длины.

Вектор ρ расположен в нормальной (к линии молекулы в данной её точке) плоскости и имеет в этой плоскости две независимые компоненты. Соответственно этому совокупность постоянных a_{ik} составляет двумерный симметричный тензор второго ранга в этой плоскости. Приведём его к главным осям и обозначим посредством a_1 и a_2 главные значения этого тензора (нить, в виде которой мы представляем себе молекулу, отнюдь не должна быть аксиально-симметричной по своим свойствам; поэтому a_1 и a_2 не должны быть равными). Выражение (143,1) примет в результате вид

$$F = F_0 + \frac{1}{2} (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2),$$

где ρ_1 и ρ_2 — компоненты ρ в направлении соответствующих главных осей.

¹⁾ В излагаемой теории молекула рассматривается как изолированная система, без учёта её взаимодействия с окружающими молекулами. Между тем в конденсированном веществе последнее может, разумеется, иметь существенное влияние на форму молекул. Хотя применимость получающихся результатов к реальным веществам поэтому весьма ограничена, их вывод представляет заметный методический интерес.

Наконец, интегрируя вдоль всей длины молекулы, найдём полное изменение её свободной энергии в результате слабого изгиба:

$$\Delta F_{\pi} = \frac{1}{2} \int (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2) dl \quad (143,2)$$

(l — координата вдоль длины нити). Величины a_1 и a_2 , очевидно, непременно положительны.

Пусть t_a и t_b — единичные векторы вдоль направления касательных к нити в двух её точках (точки a и b), разделённых участком длины l . Обозначим посредством $\theta = \theta(l)$ угол между этими касательными, т. е.

$$t_a t_b = \cos \theta.$$

Рассмотрим сначала случай настолько слабого изгиба, при котором угол θ мал даже для удалённых точек. Проведём две плоскости, проходящие через вектор t_a , и две главные оси тензора a_{ik} в нормальной (в точке a) плоскости. При малых значениях θ квадрат угла θ^2 может быть представлен в виде

$$\theta^2 = \theta_1^2 + \theta_2^2, \quad (143,3)$$

где θ_1 и θ_2 — углы поворота вектора t_b относительно вектора t_a в указанных двух плоскостях. Компоненты вектора кривизны связаны с функциями $\theta_1(l)$ и $\theta_2(l)$ соотношениями

$$\rho_1 = \frac{d\theta_1(l)}{dl}, \quad \rho_2 = \frac{d\theta_2(l)}{dl},$$

и изменение свободной энергии при изгибе молекулы принимает вид

$$\Delta F_{\pi} = \frac{1}{2} \int \left[a_1 \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 + a_2 \left(\frac{d\theta_2}{dl} \right)^2 \right] dl. \quad (143,4)$$

При вычислении вероятности флуктуации с заданными значениями $\theta_1(l) = \theta_1$ и $\theta_2(l) = \theta_2$ при некотором определённом l надо рассмотреть наиболее полное равновесие, возможное при этих значениях θ_1 и θ_2 (см. § 108). Другими словами, надо определить наименьшее значение свободной энергии, возможное при заданных θ_1 и θ_2 . Но интеграл вида

$$\int_0^l \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 dl$$

при заданных значениях функции $\theta_1(l)$ на обоих пределах ($\theta_1(0) = 0$, $\theta_1(l) = \theta_1$) имеет минимальное значение, если $\theta_1(l)$ меняется по линейному закону. При этом

$$\Delta F_{\pi} = \frac{a_1 \theta_1^2}{2l} + \frac{a_2 \theta_2^2}{2l},$$

и поскольку вероятность флуктуации пропорциональна

$$\omega \sim e^{-\frac{\Delta F_{\Pi}}{kT}}$$

(см. (115,1)), то для средних квадратов обоих углов получаем:

$$\overline{\theta_1^2} = \frac{lkT}{a_1}, \quad \overline{\theta_2^2} = \frac{lkT}{a_2}.$$

Средний же квадрат интересующего нас угла $\theta(l)$ равен

$$\overline{\theta^2} = lkT \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right). \quad (143,5)$$

Как и следовало ожидать, в этом приближении он оказывается пропорциональным длине отрезка молекулы между двумя рассматриваемыми точками.

Переход к изгибам с большими значениями углов $\theta(l)$ можно произвести следующим образом. Углы между направлениями касательных t_a, t_b, t_c в трёх точках (a, b, c) нити связаны друг с другом тригонометрическим соотношением

$$\cos \theta_{ac} = \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} - \sin \theta_{ab} \sin \theta_{bc} \cos \varphi,$$

где φ — угол между плоскостями (t_a, t_b) и (t_b, t_c) . Усредняя это выражение и имея в виду, что флуктуации изгиба различных участков ab и bc молекулы (при заданном направлении касательной t_b в средней точке) в рассматриваемом приближении статистически независимы, получим:

$$\overline{\cos \theta_{ac}} = \overline{\cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc}} = \overline{\cos \theta_{ab}} \overline{\cos \theta_{bc}}$$

(член же с $\cos \varphi$ при усреднении вообще исчезает).

Это соотношение означает, что среднее значение $\overline{\cos \theta(l)}$ должно быть мультипликативной функцией от длины l участка молекулы между двумя заданными точками. С другой стороны, для малых значений $\theta(l)$ должно быть согласно (143,5):

$$\overline{\cos \theta(l)} \cong 1 - \frac{\overline{\theta^2}}{2} = 1 - \frac{lkT}{a},$$

где мы ввели обозначение

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}.$$

Функция, удовлетворяющая обоим этим требованиям, есть

$$\overline{\cos \theta(l)} = e^{-l \frac{kT}{a}}. \quad (143,6)$$

Это и есть искомая формула. Отметим, что при больших расстояниях l среднее значение $\overline{\cos \theta} \cong 0$, что соответствует статистической независимости направлений достаточно удалённых участков молекулы.

С помощью формулы (143,6) легко определить средний квадрат расстояния R (считаемого по прямой) между обоими концами молекулы. Если $\mathbf{t}(l)$ есть единичный вектор касательной в произвольной точке молекулы, то радиус-вектор между её концами равен

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(l) dl$$

(L — полная длина молекулы). Написав квадрат интеграла в виде двойного интеграла и усредняя его, получим:

$$\overline{R^2} = \int_0^L \int_0^L \mathbf{t}(l_1) \mathbf{t}(l_2) dl_1 dl_2 = \int_0^L \int_0^L e^{-\frac{kT}{a} |l_1 - l_2|} dl_1 dl_2.$$

Вычисление интеграла приводит к окончательной формуле

$$\overline{R^2} = 2 \left(\frac{a}{kT} \right)^2 \left(\frac{LkT}{a} - 1 + e^{-\frac{LkT}{a}} \right). \quad (143,7)$$

В случае низких температур ($LkT \ll a$) эта формула даёт:

$$\overline{R^2} = L^2 \left(1 - \frac{LkT}{3a} \right); \quad (143,8)$$

при $T \rightarrow 0$ средний квадрат $\overline{R^2}$ стремится, как и следовало, к квадрату L^2 полной длины молекулы. Если же $LkT \gg a$ (высокие температуры или достаточно большие длины L), то

$$\overline{R^2} = \frac{2La}{kT}. \quad (143,9)$$

При этом $\overline{R^2}$ пропорционально первой степени длины молекулы, так что отношение $\overline{R^2}/L^2$ стремится при увеличении L к нулю.

§ 144. Невозможность существования фаз в одномерных системах

Принципиальный интерес имеет вопрос о возможности существования различных фаз в одномерных (линейных) системах, т. е. системах, в которых частицы расположены вблизи некоторой линии. Нижеследующие соображения позволяют дать на этот вопрос отрицательный ответ: термодинамическое равновесие между двумя однородными фазами, соприкасающимися в одной точке (и имеющими сколь угодно большие размеры — длину), оказывается невозможным.

Для доказательства этого утверждения представим себе линейную систему, составленную из последовательно расположенных чередующихся отрезков двух различных фаз. Пусть Φ_0 — термодинамический

потенциал этой системы без учёта существования точек соприкосновения между различными фазами; другими словами, это есть термодинамический потенциал суммарных количеств обеих фаз вне зависимости от способа разбиения их на отдельные отрезки. Для учёта же влияния указанных точек соприкосновения замечаем, что нашу систему можно формально рассматривать как «раствор» этих точек в обеих фазах. Если этот «раствор» слабый, то термодинамический потенциал Φ системы будет иметь вид

$$\Phi = \Phi_0 + nkT \ln \frac{n}{eL} + n\psi,$$

где n — число точек соприкосновения на длине L . Отсюда

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = kT \ln \frac{n}{L} + \psi.$$

Для достаточно малых «концентраций» n/L (т. е. небольшого числа отрезков различных фаз) $\ln \frac{n}{L}$ имеет большое по абсолютной величине отрицательное значение, так что и

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} < 0.$$

Таким образом, Φ уменьшается с увеличением n , а поскольку Φ должно стремиться к минимуму, то это значит, что n будет стремиться увеличиваться (до тех пор, пока производная $\frac{\partial \Phi}{\partial n}$ не сделается положительной). Другими словами, обе фазы будут стремиться перемешиваться в виде всё уменьшающихся отрезков, т. е. вообще не смогут существовать как отдельные фазы.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютная точка кипения 267
Абсолютно чёрное тело 202
Аддитивные интегралы движения 23
Адиабатический процесс 53
Адсорбция 462
Ансамбль статистический 20

Бозе-газ 177
— — вырожденный 192
— — неравновесный 178
— — элементарных частиц 180
Бозе распределение 176
Больцмана закон 199
— распределение 132 и д.
Бравэ решётка 412

Ван-дер-Ваальса уравнение 246
— — приведённое 277
Вант-Гоффа формула 285
Вина формула 197
Вириальные коэффициенты 244, 254
Водород пара- и орто- 164
Вращающиеся тела 90, 123
Вращение молекул 160, 163
Время релаксации 16
Вырожденный электронный газ 184

Газ Бозе 177
— идеальный 131 и д.
— неидеальный 238 и д.
— полностью ионизированный 249
— с постоянной теплоёмкостью 146
— Ферми 175
— электронный 184 и д.
Газов смесь 295
Газовая постоянная 143
Генри закон 289
Гиббса распределение 97

Давление 57
— критическое 266
— осмотическое 284
— отрицательное 59, 270
— поверхностное 458
Двухатомный газ 159, 163
Дебаевская температура 213
Дебая формула 213
Дебая-Хюккеля радиус 251
Джауля-Томсона процесс 70, 242
Диаграмма состояния 313
Диссипативная функция 397

Жидкий кристалл 409
Жидкость квантовая 223—231

Закон Больцмана 199
— возрастания энтропии 43 и д.
— Генри 289
— действующих масс 325
— Кирхгофа 201
— равномерного распределения 150

Закон Рауля 288
— смещения 198
— соответственных состояний 277
Зародыши 468
Звуковые волны 206

Идеальный газ 131 и д., 383
— — неравновесный 138 и д.
Изотопов смесь 298
Индексы Миллера 424
Интегралы движения 23

Карно цикл 73
Квантовая жидкость 223 и д.
Кинетические коэффициенты 394
Клапейрона-Клаузиуса формула 265
Компоненты независимые 279
Концентрация 280
Корреляция флуктуаций 376 и д.
— — во времени 388, 401
Коэффициент использования 74
— поверхностного натяжения 452
— полезного действия 74
Краевой угол 466
Кривые равновесия 308
Кристаллические классы 418
— системы 414
Критическая точка 266, 272, 308, 379
— — перехода второго рода 449

Ле-Шателье принцип 81
Линия критическая 309
— равных концентраций 309
— трёхфазная 310
— чистого вещества 311
Лиувилля теорема 22

Макроскопическое описание 25
Максвелла распределение 101
Максимальная работа 72
Матрица плотности 28
Метастабильное состояние 80
Микроканоническое распределение 24 и д.
Многоатомный газ 171

Независимость статистическая 17
Независимые компоненты 279
Неидеальный газ 238 и д.
Необратимые процессы 47
Неполное равновесие 25
Неравенства термодинамические 74

Образование пар 334
Обратимые процессы 47
Обратная решётка 422
Одноатомный газ 153
Одномерные системы 476
Осмотическое давление 284
Осциллятор 104

- Планка формула 197
 Поверхности 452 и д.
 Поверхностное давление 458
 — натяжение 452 и д., 460
 Поверхность равновесия 308 и д.
 Полное смачивание 463
 Полностью ионизированный газ 249
 Постоянная Стефана-Больцмана 199
 Правило рычага 261
 — фаз Гиббса 281
 Преобразования симметрии 405
 Принцип Ле-Шателье 81
 Пространственные группы 420
 Пространство фазовое 12
 Процесс адиабатический 53
 — Джауля-Томсона 70, 242
 Процессы необратимые и обратимые 47
 Пуассона формула 373
- Работа 59
 — максимальная 72
 Равновесие ионизационное 331
 — неполное 25
 — статистическое 16
 — химическое 323
 Радиус Дебая-Хюккеля 251
 Разложение по степеням плотности 243
 — по степеням h 115
 Распределение Бозе 176
 — Больцмана 132 и д.
 — Гаусса 355
 — Гиббса 97
 — Максвелла 101 и д.
 — Планка 196
 — Ферми 175
 Распределения закон 289
 Растворы 279 и д.
 — слабые 282
 Рауля закон 288
 Ретроградная конденсация 315
 Решётка Бравэ 412
 Рычага правило 261
 Рэлея-Джинса формула 197
- Сверткучесть 226
 Световое давление 200
 Свободная энергия 63, 108, 141
 Симметрия макроскопических тел 405 и д.
 Сингонии 414
 Слабые растворы 282
 Смесь идеальных газов 295
 — изотопов 298
 Смещения закон 198
 Соответственных состояний закон 277
 Состояние макроскопическое 25
 — метастабильное 80
 Средняя квадратичная флуктуация 19
 Статистика Бозе 131 и д.
 — Ферми 131 и д.
 Статистическая независимость 17
 — матрица 29
 — сумма 108
 Статистические закономерности 11
 Статистический ансамбль 20
 — вес 38, 154
 — интеграл 110
 Статистическое равновесие 16
 Степени свободы термодинамические 281
 Степень ионизации 332
 Стефана-Больцмана постоянная 199
 Столкновение молекул 136
- Твёрдое тело 204 и д.
 Температура 49
 — вырождения 185
- Температура лебевская 213
 — критическая 266
 — отрицательная 235
 Теорема Лигуиля 22, 203
 — Нернста 84
 Теория возмущений термодинамическая 112
 Тепло 60
 Тепловая функция 62
 Теплоёмкость 61
 Теплота перехода 262
 — растворения 290
 — реакции 327
 Термодинамическая шкала температуры 69
 Термодинамические потенциалы 63
 — неравенства 78, 271, 302
 — степени свободы 281
 Термодинамический потенциал Φ 64
 — — Ω 127
 Термодинамическое тождество 58
 Точка критическая 266, 272, 388
 — равных концентраций 308
 — тройная 262
- Упорядоченность кристаллов 204, 429
 Уравнение Ван-дер-Ваальса 248
 — Клапейрона 143
 — состояния 66, 336
- Фазовое пространство 12
 Фазовый переход второго рода 428 и д.
 Фазы вещества 260
 Ферми-газ 175
 — — неравновесный 178
 — — элементарных частиц 180
 — распределение 175
 Флуктуация 355 и д.
 — в идеальном газе 369
 — в критической точке 379
 — в растворах 374
 — изгиба молекул 472
 — термодинамических величин 362
 Флуктуаций корреляция 376, 383
 — — во времени 388, 401
 Флуктуационная гипотеза 44
 Фононы 417
 Формула Ван-дер-Ваальса 246
 — Вант-Гоффа 285
 — Вина 197
 — Дебая 213
 — Клапейрона-Клаузиуса 265
 — Лапласа 459
 — Планка 197
 — Пуассона 373
 — Рэлея-Джинса 197
 Функция статистического распределения 14
- Химическая постоянная газа 146
 Химические реакции 323 и д.
 Химический потенциал 87 и д.
 Химическое равновесие 323
- Цикл Карно 73
- Чёрное излучение 195 и д.
- Эвтектическая точка 316
 Эквивалентные узлы 406
 Электронный газ вырожденный 184 и д.
 — — релятивистский 190
 — момент 156, 169
 Энергия 22 и д., 347
 — гравитирующего тела 347
 Энтальпия 62
 Энтропия 38 и д.
 Эффективное сечение 137

Редактор В. Т. Хозяинов.
Техн. редактор Н. Я. Мурашова.

* * *

Подписано к печати 10/1 1951 г. Бумага 60×92/16.
15 бум. л. 30 печ. л. 33,56 уч.-изд. л.
44 790 тип. знаков в печ. л. Т-00815.
Тираж 10 000 экз. Цена книги 11 р. 75 к.
Переплет 2 р. Заказ № 2023.

* * *

4-я типография им. Евг. Соколовой
Главполиграфиздата при Совете Министров
СССР. Ленинград, Измайловский пр., 29.

Опечатки

Стр.	Стро-ка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
90	2 сн.	$\frac{1}{2} mv^2$	$\frac{1}{2} \sum mv^2$	Ред.
178	6 сн.	$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_j} - 1}$	$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_j} + 1}$	"
192	12 сн.	$\left(\frac{1}{3} \operatorname{sh}^3 \xi - \frac{8}{3} \operatorname{sh}^3 \frac{\xi}{2} + \xi \right)$	$\left(\frac{1}{3} \operatorname{sh} \xi - \frac{8}{3} \operatorname{sh} \frac{\xi}{2} + \xi \right)$	Авт.
228	4 сн.	$\frac{Mu^2}{c^2}$	$\frac{Mv^2}{2}$	Ред.
283	1 сн.	$\frac{n_i n_k}{2N^2}$	$\frac{n_i n_k}{2N}$	Авт.
348	2 сн.	$M(r)$	$dM(r)$	Ред.
352	2 сн.	$\frac{3GM}{7}$	$\frac{3GM^2}{7}$	Авт.
435	12 сн.	$-\frac{\partial \Phi}{\partial T}$	$-\frac{\partial \Phi_0}{\partial T}$	Ред.