



Р. Л. Стратонович,

М. С. Поляков

ЭЛЕМЕНТЫ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ФИЗИКИ,
ТЕРМОДИНАМИКИ
И СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
КАКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

§ 2. Броуновское движение

Броуновское движение считается одним из первых доказательств молекулярного строения вещества, хотя, как уже говорилось, на самом деле это не так.

Существует несколько вариантов теории броуновского движения различной степени точности. В этом параграфе мы рассмотрим наиболее простой вариант такой теории.

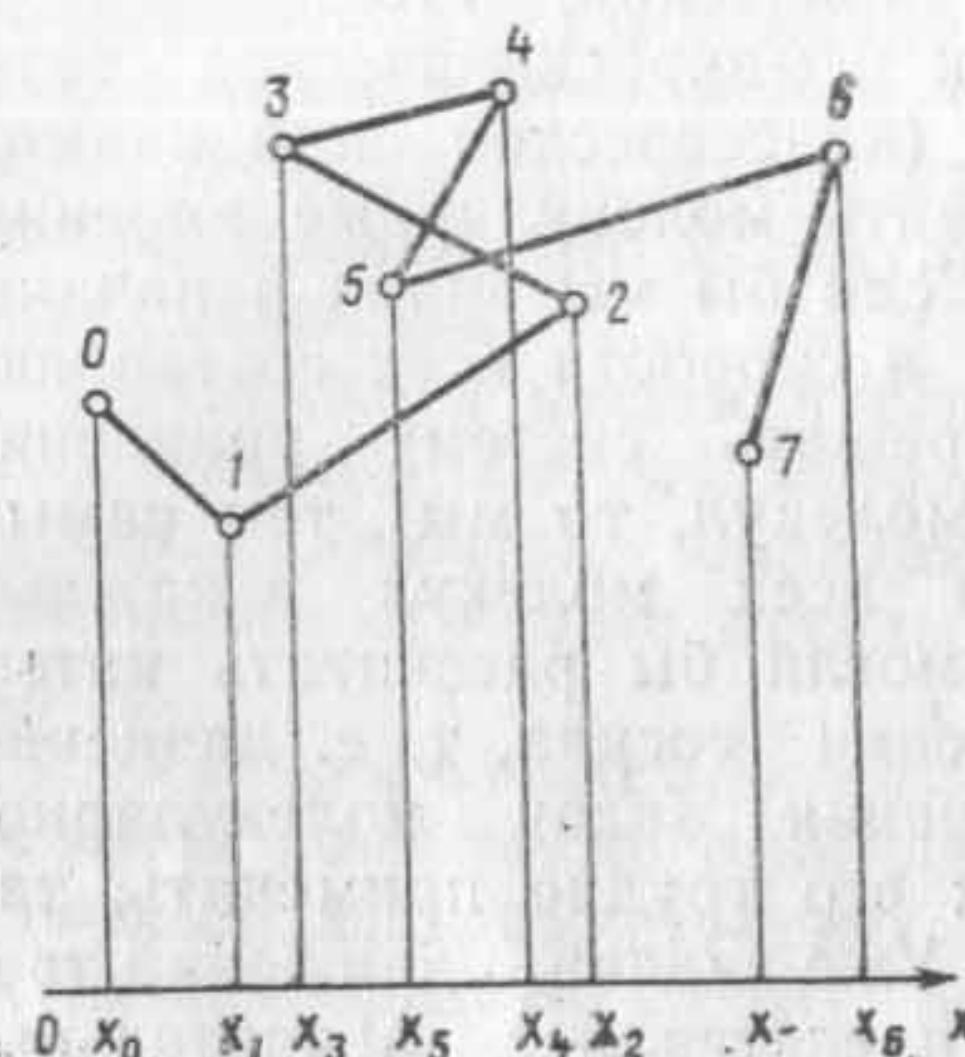


Рис. 2

Будем наблюдать броуновскую частицу в микроскоп и фиксировать ее положение в поле наблюдения через равные промежутки времени Δt (рис. 2). В начальный момент частица находится в точке 0, через интервал времени Δt она переместится в положение 1. При этом она не обязательно двигается от точки 0 к точке 1 по прямой линии. По прямой она двигается только между двумя последующими соударениями с молекулами окружающей среды. Мы примем, что время между двумя такими соударениями много меньше Δt , так что, двигаясь от точки 0 к точке 1, броуновская частица испытывает много соударений с молекулами.

Для простоты будем характеризовать положение броуновской частицы одной координатой — проекцией на некоторую произвольную ось x . Тогда в начальный момент времени частица имеет координату x , равную x_0 , в момент Δt — x_1 и т. д. Обозначим

$$\Delta x_1 = x_1 - x_0, \Delta x_2 = x_2 - x_1 \text{ и т. д.} \quad (2.1)$$

Как далеко от начального положения x_0 сместится броуновская частица на N -м шаге наблюдений, или за время $T = N\Delta t$? Так как перемещение частицы — случайная величина, то естественно интересоваться средним отклонением броуновской частицы от начального положения $\langle x(T) - x_0 \rangle$. Разбивая весь путь, пройденный частицей за время T , на элементарные пути, т. е. учитывая (2.1), получим

$$\langle x(T) - x_0 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta x_i \right\rangle. \quad (2.2)$$

Как нетрудно показать, из определения среднего (см. § 4) следует, что среднее от суммы равно сумме средних значений

$$\sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i \rangle.$$

На каждом интервале времени Δt частица с одинаковой вероятностью движется и вправо и влево. Следовательно, из соображений симметрии

$$\langle \Delta x_i \rangle = 0, \quad (2.3)$$

а следовательно, и

$$\langle x(T) - x_0 \rangle = 0.$$

Найдем средний квадрат отклонения частицы от начального положения $\langle (x(T) - x_0)^2 \rangle$. Корень квадратный из этой величины характеризует среднее отклонение броуновской частицы от начального положения:

$$\begin{aligned} \langle [x(T) - x_0]^2 \rangle &= \left\langle \left[\sum_{i=1}^N \Delta x_i \right]^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Delta x_i \Delta x_j \right\rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Так как удары молекул о броуновскую частицу следуют независимо друг от друга, приращения Δx_i на различных интервалах времени Δt независимы. Поэтому (см. § 4, формула (4.20))

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \langle \Delta x_i \rangle \langle \Delta x_j \rangle \text{ при } i \neq j. \quad (2.5)$$

В силу равенства (2.3) находим

$$\langle [x(T) - x_0]^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Delta x_i^2 \rangle.$$

Так как температура и другие условия во всех точках одинаковы, а также одинаковы все интервалы времени, то $\langle \Delta x_i^2 \rangle = \langle \Delta x_1^2 \rangle$, и поэтому $\langle [x(T) - x_0]^2 \rangle = N \langle \Delta x_1^2 \rangle$. Напомним, что $N = T/\Delta t$, поэтому

$$\langle [x(T) - x_0]^2 \rangle = \frac{\langle \Delta x_1^2 \rangle}{\Delta t} T = 2DT, \quad (2.6)$$

где мы обозначили

$$D = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta x_1^2 \rangle}{\Delta t}. \quad (2.7)$$

D называют коэффициентом диффузии.

Формулу (2.6) можно записать для y -й и z -й координат броуновской частицы, а затем просуммировать, и мы придем к следующему обобщению формулы (2.6) на трехмерный случай:

$$\langle [\vec{r}(T) - \vec{r}_0]^2 \rangle = 6DT. \quad (2.8)$$

Итак, мы получили основной результат: средний квадрат смещения броуновской частицы от ее начального положения за время T пропорционален времени смещения. Можно показать, что если в (2.7) менять Δt , то пропорционально будет меняться $\langle \Delta x^2 \rangle$, если только Δt не сделается слишком малым.

Формула (2.6) приводит к кажущемуся противоречию. Поделим обе части равенства (2.6) на T^2 :

$$\left\langle \left[\frac{x(T) - x_0}{T} \right]^2 \right\rangle = \frac{2D}{T}. \quad (2.9)$$

По определению средней скорости $(x(T) - x_0)/T$ является средней проекцией скорости броуновской частицы на ось Ox . Если в (2.9) устремить T к нулю, то $v_{\text{ср}} \rightarrow v_x$ и мы будем иметь $\langle v_x^2 \rangle \sim \frac{1}{T} \rightarrow \infty$, иными словами, мы получаем, что

скорость движения броуновской частицы бесконечна. Однако реальные тела не могут иметь бесконечную скорость движения. В чем же дело? Дело в том, что в формуле (2.9) нельзя делать предельный переход к бесконечно малым T , так как по своему смыслу T не может быть меньше Δt .

Более точное исследование показывает, что время разбиения, в свою очередь, можно уменьшать, однако не до нуля: Δt , а следовательно и T , должно быть таким, чтобы движение частицы в интервале Δt_{i+1} не зависело бы от ее движения в интервале Δt_i . Минимальный интервал разбиения, при котором выполнено это условие, равен времени корреляции скорости, точное определение которого будет дано в главе 9.

§ 3. Агрегатные состояния вещества с точки зрения молекулярной теории

Существуют три основных агрегатных состояния вещества: газ, жидкость и твердое тело. Известны и другие состояния: плазма, жидкий кристалл и пр. Дадим конкретную микроскопическую характеристику трем основным состояниям.

Прежде чем перейти к описанию агрегатных состояний вещества, введем количественную характеристику взаимодействия молекул между собой, а именно их потенциальную энергию взаимодействия:

$$\Pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N),$$

где $\vec{r}_i$ — радиус-вектор i -й молекулы. Потенциальную энергию взаимодействия всех молекул можно разбить на сумму потенциальных энергий парных взаимодействий

$$\Pi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j=1}^N \Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j). \quad (3.1)$$

Здесь $\Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ — потенциал взаимодействия одной пары молекул. Формула (3.1) не охватывает всех возможных случаев взаимодействия между молекулами. Иногда в нее требуется вводить члены, соответствующие, скажем, тройным взаимодействиям, но мы их рассматривать не будем. Если силы взаимодействия между молекулами центральны, то

$$\Phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \equiv \Phi(|\vec{r}|) \equiv \Phi(r), \quad \text{где } r = |\vec{r}|.$$

Характерный график зависимости $\Phi(r)$ показан на рис. 3, а. Мы видим, что при $r = r_0$ потенциальная энергия имеет минимум, следовательно, при $r = r_0$ две взаимодействующие молекулы находятся в положении устойчивого равновесия. При $r < r_0$ молекулы отталкиваются, а при $r > r_0$ — притягиваются. График зависимости силы взаимодействия между молекулами $F = -d\Phi/dr$ от расстояния между ними показан на рис. 3, б. Мы видим, что если молекулы находятся на расстоянии r , сравнимом с r_0 , то молекулы действуют друг на друга с некоторой силой. Если же удалить молекулы на расстояние $r \gg r_0$, то они практически уже не взаимодействуют друг с другом. Точно указать расстояние, начиная с которого молекулы перестают взаимодействовать друг с другом, невозможно. Поэтому вводят понятие о радиусе взаимодействия $r_{\text{вз}}$, который определяют приблизительно как некоторое расстояние между молекулами, на котором еще можно считать молекулы взаимодействующими (например, можно положить $r_{\text{вз}} = 2r_0$). Таким образом, введя радиус взаимодействия, можно сказать, что две молекулы взаимодействуют между собой, если $r \sim r_{\text{вз}}$, и не взаимодействуют, если $r \gg r_{\text{вз}}$. Последнее неравенство означает, что $r = 100r_{\text{вз}}$, или $r = 1000r_{\text{вз}}$, или что-нибудь подобное.

Вернемся теперь к рассмотрению агрегатных состояний вещества.

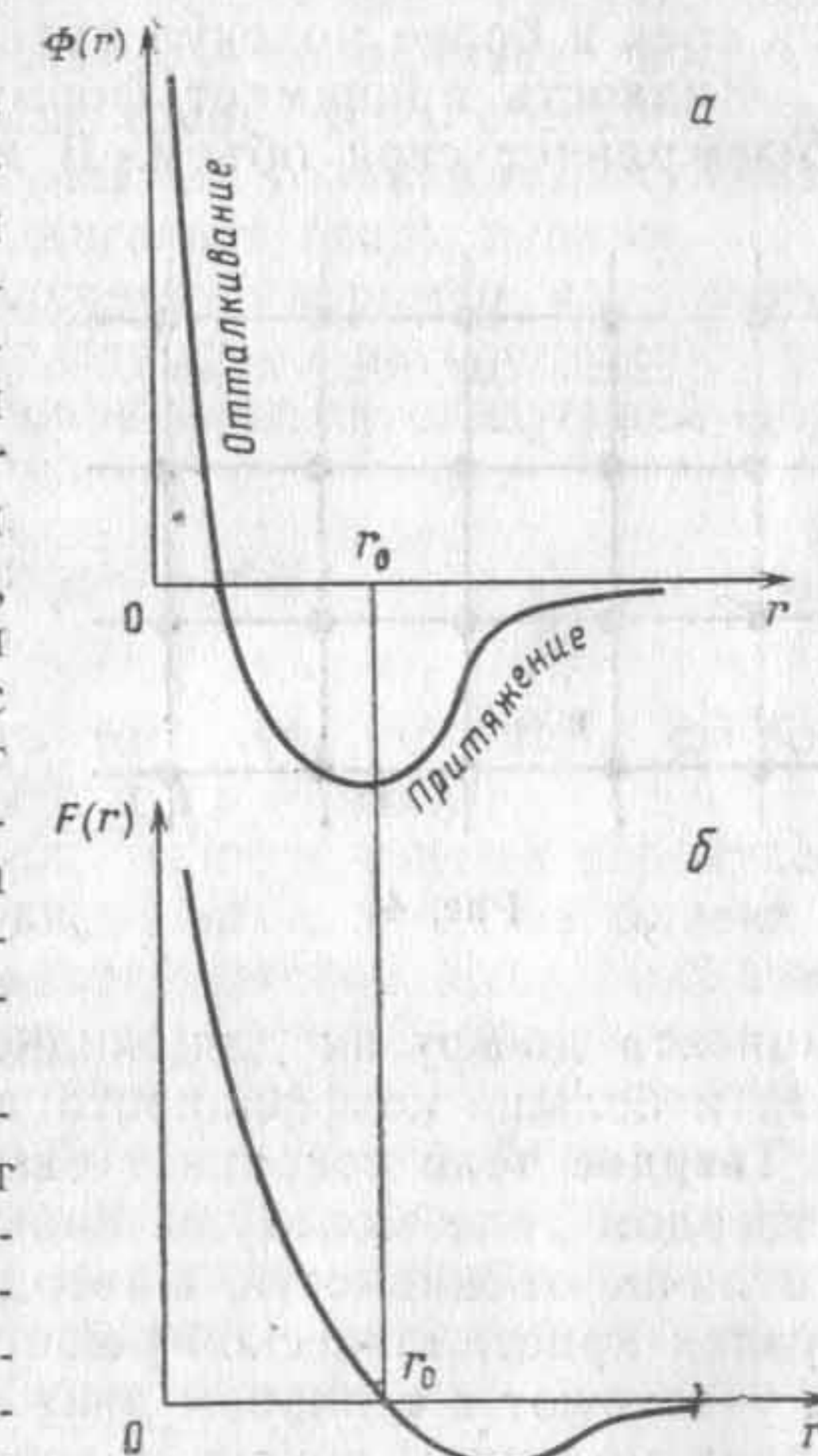


Рис. 3

Газ. Если вещество находится в газообразном состоянии, то оно занимает весь предоставленный ему объем. Это состояние характеризуется тем, что среднее расстояние между соседними молекулами $r_{\text{ср}}$ много больше радиуса взаимодействия между ними: $r_{\text{ср}} \gg r_{\text{вз}}$.

Молекулы газа совершают движение, до известной степени напоминающее броуновское движение коллоидных частиц, только с большей подвижностью, так как масса молекулы много меньше массы коллоидных частиц. В газе молекулы между соударениями двигаются, не испытывая никаких сил, прямолинейно и равномерно. Силы действуют на них лишь в момент соударения. Заметим, что это в подавляющем большинстве случаев парное взаимодействие, так как столкновения трех и более молекул крайне редки.

Жидкость принимает форму сосуда, в который налита, но сохраняет свой объем. В жидкости молекулы находятся

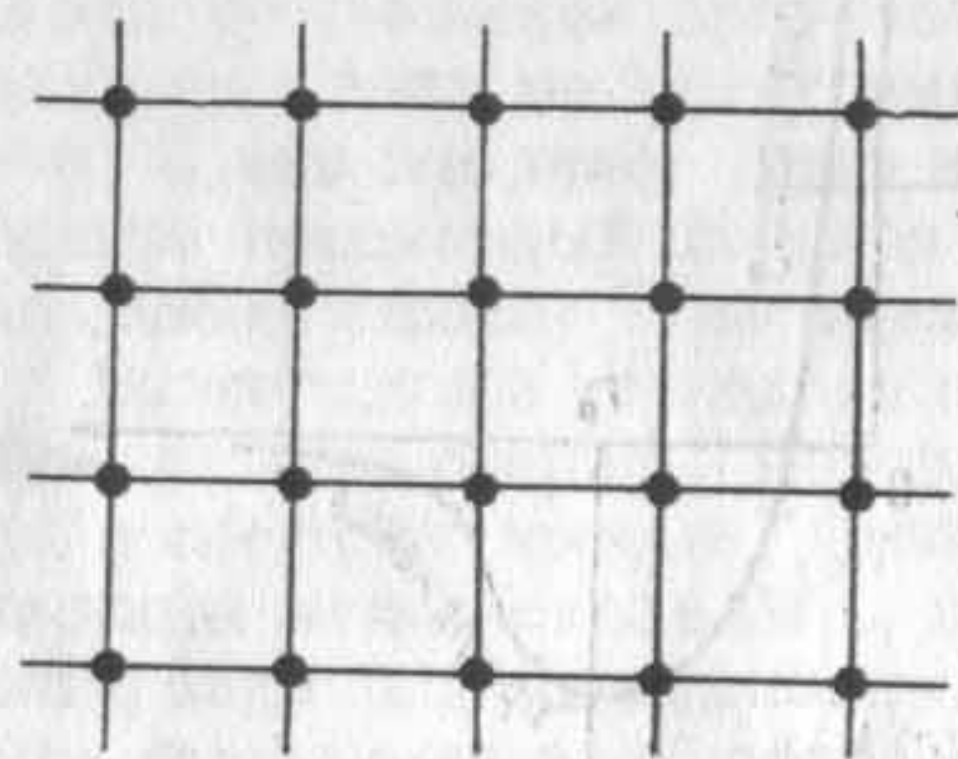


Рис. 4

в постоянном взаимодействии, среднее расстояние между соседними молекулами порядка радиуса взаимодействия: $r_{\text{ср}} \sim r_{\text{вз}}$. Вследствие этого каждая молекула взаимодействует одновременно со многими соседними молекулами. Как и в газе, в жидкости молекула не стоит на месте. В силу хаотического движения она может уйти далеко, вообще говоря, в любую точку занимаемого ею объема, но величина коэф-

фициента диффузии для жидкости меньше, чем для газа, хотя и больше коэффициента диффузии броуновских частиц.

Твердое тело сохраняет свою форму. Как и в жидкости, в твердом теле молекулы сильно взаимодействуют: $r_{\text{ср}} \sim r_{\text{вз}}$. В отличие от жидкости, в твердом теле молекулы закреплены в узлах кристаллической решетки (рис. 4). Конечно, молекулы участвуют в тепловом движении. Оно проявляется в колебаниях молекулы вокруг положения равновесия. Диффузионного движения молекулы твердого тела не совершают. Под действием длительной внешней силы кристаллические твердые тела не текут, а жидкость течет.

§ 4. Случайные величины и их описание

В статистической физике применяется статистический, или вероятностный, метод, который позволяет найти общие закономерности поведения большого числа молекул. Прежде чем рассматривать подробнее этот метод, введем некоторые

необходимые для дальнейшего определения и понятия теории вероятностей.

Случайными величинами называют величины, которые меняют свое значение от случая к случаю, от испытания к испытанию.

Рассмотрим пример дискретной случайной величины. Если в некотором объеме газа выбрать некоторый небольшой объем v , то число молекул в нем будет меняться от случая к случаю n , таким образом, будет случайной величиной, принимающей только значения целых положительных чисел.

Приведем несколько примеров непрерывных случайных величин. Скорость молекулы — векторная случайная величина, модуль которой может принимать значения от 0 до бесконечности и которая может иметь различные направления. Другой пример случайной величины — координата поршня, закрывающего сосуд с газом, если трение его о стенки сосуда достаточно мало. Вследствие случайных толчков молекул газа о поршень последний может сдвигаться вверх и вниз.

Непрерывная случайная величина, например компонента скорости v_x , характеризуется плотностью распределения вероятности $w(v_x)$. Это понятие определяется следующей формулой:

$$\int_a^b w(v_x) dv_x = P\{a \leq v_x \leq b\}, \quad (4.1)$$

где $P\{a \leq v_x \leq b\}$ — вероятность того, что проекция скорости v_x находится в сегменте $[a, b]$, a и b — любые.

Мы не будем давать формальное определение вероятности. В теории вероятностей доказывается, что она близка в некотором смысле к относительным частотам выпадений данного события при большом числе повторений. Фиксируем интервал скоростей $[a, b]$. Рассмотрим одну молекулу и посмотрим, попадает ли ее скорость в $[a, b]$ или нет. Если да, то ставим 1, нет — 0. Берем другую молекулу или ту же самую, но в другой момент времени t и делаем аналогичную процедуру. Получаем последовательность экспериментальных чисел: 1, 0, 0, 1, 0, 1, ... Нас будет интересовать отношение

$$P \approx \frac{N_{\text{поп}}}{N_{\text{исп}}}, \quad (4.2)$$

где $N_{\text{исп}}$ — полное число испытаний, $N_{\text{поп}}$ — число попаданий скорости в данный интервал, т. е. число единиц в указанной последовательности. Если $N_{\text{исп}}$ будет очень большим, то с хорошей точностью $N_{\text{поп}}/N_{\text{исп}}$ будет равно вероятности. В некотором смысле можно написать

$$\frac{N_{\text{поп}}}{N_{\text{исп}}} \rightarrow P, \quad (4.3)$$

однако как обычный предел это условие понимать нельзя (не определен способ перехода к пределу). В теории вероятностей выясняется, в каком смысле нужно понимать (4.3).

Поделив правую и левую части выражений (4.1) на $(b-a)$ и переходя к пределу при $b \rightarrow a$, мы можем получить, если предел существует, явное выражение для плотности распределения вероятности

$$w(a) = \lim_{b \rightarrow a} \frac{P\{a \leq v_x \leq b\}}{(b-a)}. \quad (4.4)$$

Зная, например, в итоге измерений, вероятности $P\{a \leq v_x \leq b\}$ при любых a и b , можно получить $w(v_x)$.

Пусть $a \rightarrow -\infty$, $b \rightarrow \infty$, тогда $N_{\text{пол}} = N_{\text{исп}}$ и $P=1$, т. е. при этом будем иметь достоверное событие. Из (4.1) в этом случае получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(v_x) dv_x = 1. \quad (4.5)$$

Это условие называют условием нормировки.

Найдем теперь среднее значение случайной величины v_x . Будем измерять v_x многократно, рассматривая различные молекулы или одну и ту же молекулу в различные моменты времени. В результате измерений наблюдаются реализации $v_{x1}, v_{x2}, \dots, v_{xN}$. Обычное определение среднего арифметического имеет вид

$$\langle v_x \rangle \approx N^{-1} \sum_{j=1}^N v_{xj}. \quad (4.6)$$

Разобьем бесконечный интервал $(-\infty, \infty)$ изменения случайной величины v_x на небольшие сегменты $[v_{xi}, v_{xi+1}]$, такие, что

$$|v_{xi+1} - v_{xi}| \ll (|v_{xi}|)^{1/2}.$$

Пусть скорость молекулы попала в i -й сегмент n_i раз. Сгруппируем скорости в числителе (4.6) по интервалам, тогда выражение (4.6) можно переписать в виде

$$\langle v_x \rangle \approx N^{-1} \sum_{i=-\infty}^{\infty} n_i v_{xi}. \quad (4.7)$$

Здесь i — номер интервала.

Но согласно (4.2) n_i/N близко к вероятности попадания скорости в сегмент $[v_{xi}, v_{xi+1}]$, которая при малых $|v_{xi+1} - v_{xi}|$ может быть записана в виде (см. (4.4))

$$P_i = w(v_{xi}) \Delta v_{xi}.$$

Подставляя эту вероятность в выражение (4.7) для средней скорости $\langle v_x \rangle$ и заменяя суммирование интегрированием, получим

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x w(v_x) dv_x. \quad (4.8)$$

Это равенство и есть строгое определение среднего случайной величины.

Величина

$$D v_x = \int_{-\infty}^{\infty} (v_x - \langle v_x \rangle)^2 w(v_x) dv_x \quad (4.9)$$

называется дисперсией скорости. Она характеризует отклонение случайной величины v_x от ее среднего значения $\langle v_x \rangle$.

Дисперсию можно вычислять для любой случайной величины (координаты, силы и т. д.), заменив в (4.9) v_x и $\langle v_x \rangle$ на соответствующие случайные величины и их средние значения.

Используя понятие дисперсии, формулу (2.6) для броуновского движения частицы можно переписать так:

$$D(x(T)) = 2DT.$$

Приведем несколько примеров случайных величин и их распределений.

Пример 1. Распределением Гаусса называют распределение

$$w(v_x) = C e^{-(v_x - v_{x0})^2 / 2\sigma^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(v_x - v_{x0})^2 / 2\sigma^2}. \quad (4.10)$$

Здесь константа C определяется из условия нормировки (4.5). В дальнейшем мы увидим, что по закону Гаусса распределена каждая из проекций скорости молекул в газе. Используя введенные выше определения среднего значения случайной величины и ее дисперсии, мы можем легко подсчитать эти величины для распределения Гаусса:

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} v_x e^{-(v_x - v_{x0})^2 / 2\sigma^2} dv_x = v_{x0}.$$

Если под v_x имеется в виду проекция скорости молекул газа на ось Ox , и газ покоится, то $v_{x0} = 0$. Этот результат находится в полном согласии с нашим представлением о том, что вероятность движения молекулы вверх и вниз одинакова. Далее

$$D v_x = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} (v_x - v_{x0})^2 e^{-(v_x - v_{x0})^2 / 2\sigma^2} dv_x = \sigma^2.$$

Величину $\sqrt{Dv_x}$ называют среднеквадратичной флуктуацией случайной величины v_x . Эта величина является мерой отклонений случайных величин от их среднего значения. Для распределения Гаусса (4.10)

$$\sqrt{Dv_x} = \sigma.$$

Пример 2. Распределение молекул по объему сосуда. Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N молекул и занимающий объем V . Пусть на газ в сосуде не действуют никакие силы, и в сосуде уже установилось равновесное распределение молекул по скоростям и по объему. Мы будем интересоваться флуктуациями плотности газа в сосуде. Для простоты предположим, что сосуд имеет форму правильного параллелепипеда. Ось Ox направим вдоль одного из его ребер, как показано на рис. 5. Положение молекулы в сосуде будем характеризовать одной координатой x . Для одной молекулы x — случайная величина.

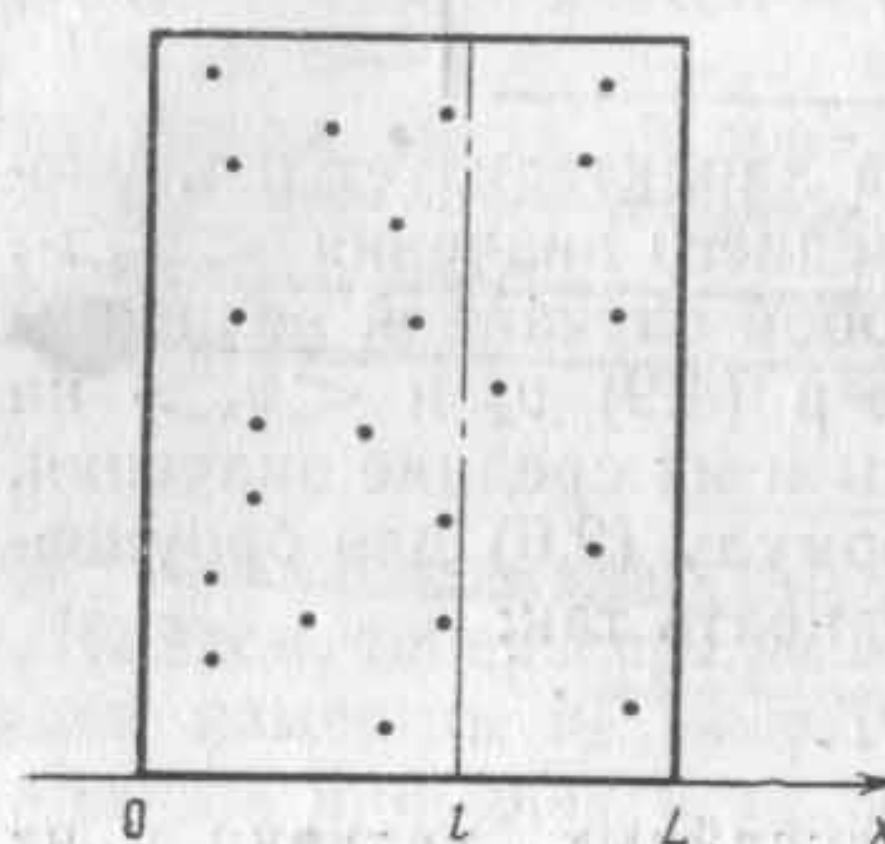


Рис. 5

Выделим в сосуде слой газа, ограниченный плоскостями x и $x+dx$. Вероятность того, что молекула находится в этом слое, равна $dV/V = dx/L$, а следовательно, плотность распределения вероятности случайной величины x равна

$$w(x) = 1/L, \quad 0 \leq x \leq L. \quad (4.11)$$

Условие нормировки (4.5) для этого распределения выполнено. Если мы возьмем внутри сосуда некоторый малый объем $0 \leq x \leq l$, то число молекул n , находящихся в этом объеме, будет флуктуировать. Найдем вероятность того, что в объем l попадает n молекул.

Вероятность того, что одна молекула попадает в объем l , легко найти, используя плотность распределения вероятности (4.11):

$$P_1 = \int_0^l w(x) dx = \frac{l}{L}.$$

Для идеального газа можно принять, что все молекулы движутся независимо друг от друга. Тогда вероятность того, что в объем l попадает n из специально нами помеченных

молекул, а в объем $(L-l)$ — остальные $(N-n)$ молекул, равна

$$P'_n = P_1^n (1 - P_1)^{N-n} = \left(\frac{l}{L}\right)^n \left(1 - \frac{l}{L}\right)^{N-n}.$$

Так как n молекул из N можно выбрать C_N^n способами, то вероятность того, что в объем l попадут любые n молекул, будет в C_N^n раз больше, или

$$P_n = C_N^n P'_n = C_N^n \left(\frac{l}{L}\right)^n \left(1 - \frac{l}{L}\right)^{N-n}. \quad (4.12)$$

Итак, мы нашли плотность распределения молекул по объему l .

Попробуем упростить выражение (4.12) для случая, когда $l \ll L$, число всех молекул в объеме L велико, $N \gg 1$ и $n \ll N$. Заменяя $C_N^n = N! / (n!(N-n)!)$ и вводя параметр $a = Nl/L$, выражение (4.12) перепишем в виде

$$P_n = \frac{a^n}{n!} \left(1 - \frac{a}{N}\right)^{N-n} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right). \quad (4.13)$$

Учитывая, что $n \ll N$ и $a/N = l/L \ll 1$, мы в (4.13) можем отбросить $(n-1)$ последних сомножителей порядка 1 , а $(1 - a/N)^{N-a}$ заменить на $(1 - a/N)^N$:

$$P_n = \frac{a^n}{n!} \left[\left(1 - \frac{a}{N}\right)^N \right]^{-a}.$$

Учитывая, что $N \gg 1$ и вспоминая замечательный предел $\lim_{x \rightarrow \infty} (1 - 1/x)^x = e$ при $x \rightarrow \infty$, окончательно получим

$$P_n = \frac{a^n e^{-a}}{n!}. \quad (4.14)$$

Это распределение называется распределением Пуассона.

Итак, мы получили, что при $l \ll L$ и большом N распределение молекул идеального газа по объему в отсутствие силового поля подчиняется распределению Пуассона.

Найдем теперь среднее число частиц и флуктуацию числа частиц в объеме l . По определению среднего значения

$$\langle n \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} i P_i = a \sum_{i=2}^{\infty} \frac{a^{i-1} e^{-a}}{(i-1)!}.$$

Обозначая $(i-1)$ через k , можно записать

$$\langle n \rangle = a \sum_{k=1}^{\infty} \frac{a^k e^{-a}}{k!} = a \sum_{i=1}^{\infty} P_i = a. \quad \text{или } \frac{Nl}{L}$$

Здесь $\sum_{i=1}^{\infty} P_i = 1$ в силу условия нормировки.

Таким образом, параметр a в распределении Пуассона представляет собой среднее число частиц в объеме l . В полном согласии с принятой в самом начале гипотезой о том, что каждая молекула газа с равной вероятностью находится в любом месте сосуда, мы получили, что число частиц в объеме пропорционально объему.

Легко найти и дисперсию числа частиц в объеме l :

$$Dn = \sum_{i=0}^{\infty} (i - a)^2 P_i \quad Dn = \sum_{i=0}^{\infty} P_i (i - a)^2 = a.$$

Соответствующие выкладки мы предоставляем сделать читателю. Теперь легко найти относительную флуктуацию числа частиц

$$\delta = \sqrt{Dn} / \langle n \rangle = \sqrt{a} / a = \sqrt{1/a} = \sqrt{L/Nl}.$$

Как видим, она пропорциональна $N^{-1/2}$ и тем больше, чем меньше l/L .

Получим некоторые численные оценки. Пусть при нормальных условиях некоторый газ находится в сосуде объемом 22,4 л. Тогда, как мы знаем, в объеме заключено $6,02 \times 10^{23}$ молекул. Какова относительная флуктуация числа молекул в объеме 1 мм³? Получим

$$\delta = \sqrt{L/Nl} = \sqrt{\frac{22,4 \times 10^6}{6,02 \times 10^{23}}} = 6,5 \times 10^{-9}.$$

Таким образом, даже для объема в 1 мм³ относительная флуктуация числа частиц ничтожно мала.

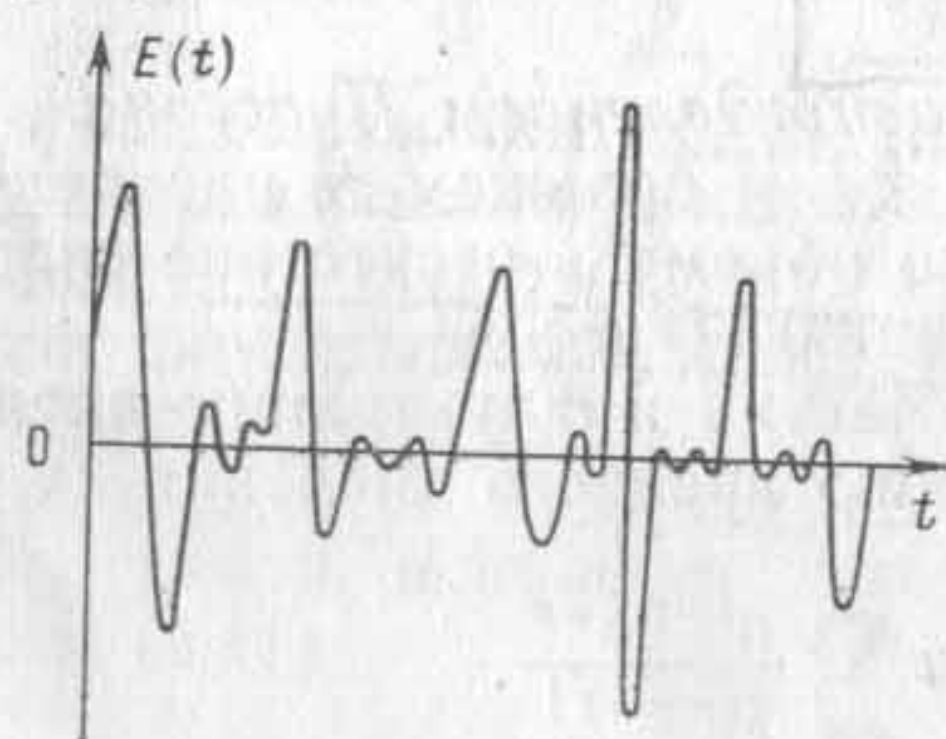


Рис. 6

Приведем еще один пример флуктуаций. Возьмем радиоприемник (усилитель электрических сигналов) и не подадим на его вход никакого сигнала. Тогда, если усиление достаточно велико, на его выходе мы будем наблюдать флуктуации, или, как говорят, шум (рис. 6). Так как в радиосхемах нетрудно создать усиление в миллион раз и больше, то

возникает проблема борьбы с шумами, которые могут превышать полезный сигнал.

Наконец, флуктуации можно наблюдать даже в пустоте. Это тепловые флуктуации электромагнитного поля, обусловленные тепловым движением частиц, создающих поле.

Дадим некоторые дополнительные определения.

Предположим, что у нас есть несколько случайных величин, например три проекции скорости молекулы идеального газа: v_x, v_y, v_z . Назовем совместной плотностью распределения вероятности этих трех случайных величин функцию $w(v_x, v_y, v_z)$, определяемую выражением

$$\int_a^b \int_c^d \int_e^f w(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = P\{a \leq v_x \leq b, c \leq v_y \leq d, e \leq v_z \leq f\}, \quad (4.15)$$

где $P\{a \leq v_x \leq b, c \leq v_y \leq d, e \leq v_z \leq f\}$ — вероятность того, что проекции скорости будут одновременно находиться в соответствующих интервалах скоростей: v_x попадает в $[a, b]$, v_y — в $[c, d]$ и v_z — в $[e, f]$. Аналогично совместное распределение определяется и в других случаях многих переменных.

Среднее значение функции многих случайных переменных $f(v_x, v_y, v_z)$ для многомерной функции плотности распределения вероятностей определяется следующим образом:

$$\langle f(v_x, v_y, v_z) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) w(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (4.16)$$

Распределение только одной из многих случайных величин, например $w_1(v_x)$, называют парциальным.

Парциальное распределение легко найти, зная совместное, интегрированием по остальным переменным

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z = w_1(v_x). \quad (4.17)$$

Условной плотностью распределения вероятности случайной величины v_y при фиксированной v_x называют $w(v_y|v_x)$, удовлетворяющую равенству

$$w(v_x) w(v_y|v_x) = w(v_x, v_y). \quad (4.18)$$

Если случайные величины v_x и v_y независимы, то $w(v_y|v_x) = w(v_y)$. Тогда формула (4.18) переходит в следующую:

$$w(v_x, v_y) = w_1(v_x) \cdot w_2(v_y). \quad (4.19)$$

Для двух независимых величин имеем

$$\begin{aligned} \langle v_x v_y \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x v_y w(v_x, v_y) dv_x dv_y = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x w_1(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} v_y w_2(v_y) dv_y = \langle v_x \rangle \langle v_y \rangle. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Подобное равенство было нами использовано в § 2 (см. формулу (2.5)).

ГЛАВА 2

Газовые законы

§ 5. Уравнение Клапейрона—Менделеева. Абсолютная температура. Постоянная Больцмана

Напомним уравнение состояния идеального газа, или уравнение Клапейрона—Менделеева, хорошо известное из школьного курса физики:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (5.1)$$

Уравнение (5.1) содержит в себе ряд частных зависимостей, которые открывались постепенно. Рассмотрим лишь одну из них, а именно закон Гей-Люссака, чтобы на его примере обсудить смысл температуры T в (5.1).

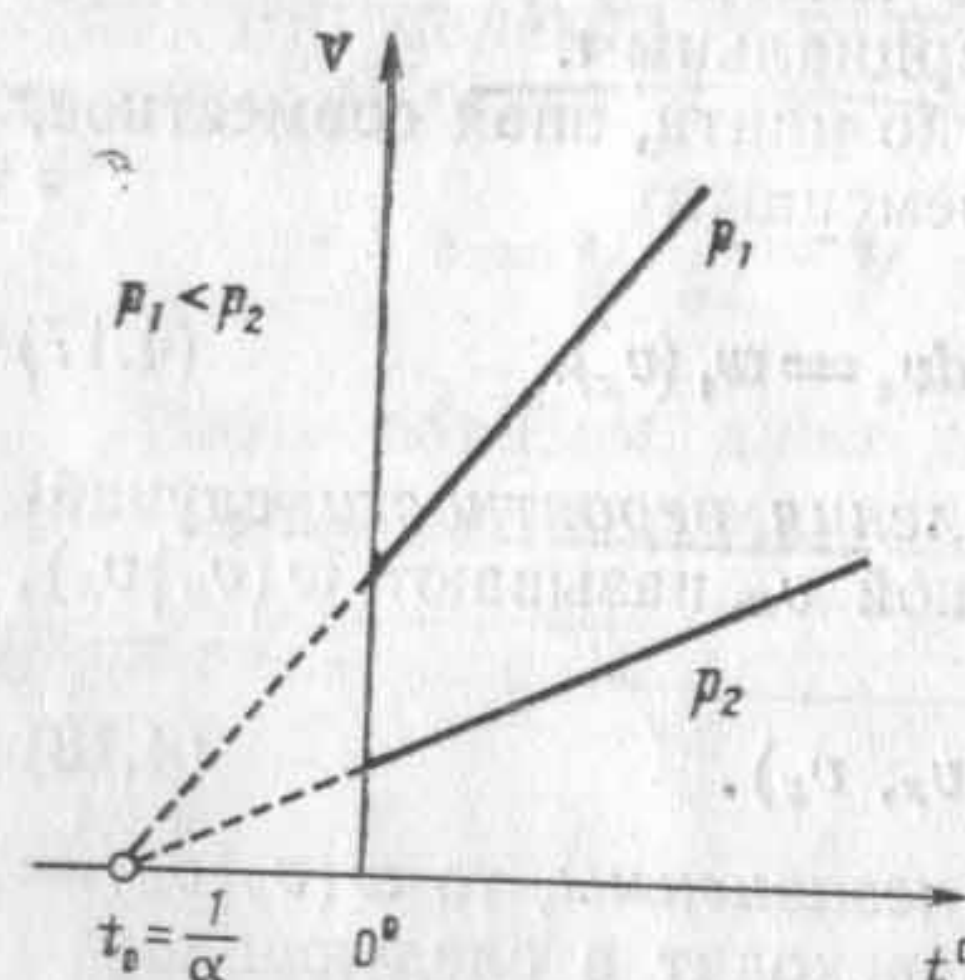


Рис. 7

Для измерения температуры часто используют явление расширения тел при нагревании. При этом стараются подобрать такое вещество, которое расширяется наиболее равномерно в интересующем интервале температур. Наиболее часто для измерения температур тел пользовались шкалой Цельсия. Договорились принять температуру таящего льда при нормальном давлении равной 0°C , а температуру кипения воды при том же давлении за 100°C . Измеряя зависимость объема газов от температуры t в шкале Цельсия при постоянном давлении, Гей-Люссак нашел следующую зависимость:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (5.2)$$

где V_0 — объем газа при 0°C . Она показана на рис. 7. На опыте было найдено также, что постоянная α универсальна для всех газов и всех объемов. Если продолжить прямые на рис. 7, то все они сойдутся в одной точке $t_0 = -1/\alpha$ — это

температура, при которой все газы якобы имеют нулевой объем. На самом деле, при приближении к этой точке уравнение Клапейрона—Менделеева перестает быть справедливым. Газ перестает быть идеальным, затем конденсируется, и его объем на самом деле в нуль не обращается.

Так как температура t_0 одинакова для всех газов и легко измеряется на опыте, удобно ввести новую температурную шкалу, а именно

$$T = t + 1/\alpha,$$

и назвать T абсолютной температурой. Тогда уравнение (5.2) запишется в виде $V = \alpha V_0 T$. Гей-Люссак экспериментально нашел, что $\alpha = 1/273^\circ\text{C}$. Следовательно, $T = t + 273^\circ\text{C}$. Таким образом, абсолютная температура — экспериментальная величина.

То, что разреженные газы расширяются равномерно в достаточно широком диапазоне температур, позволило создать газовый термометр. Определение температуры, не зависящее от конкретных расширяющихся тел, дает только термодинамика и статистическая физика.

Константа R в уравнении (5.1) — универсальная газовая постоянная, определяемая экспериментально. Больцман ввел новую постоянную

$$k = R/N_0, \quad (5.3)$$

где N_0 — число Авогадро, равное $6,02 \times 10^{23}$ молекул.

Подставляя (5.3) в (5.1), получим

$$pV = \frac{m}{\mu} N_0 k T = N k T, \quad (5.4)$$

где $N_0 m/\mu$ — полное число молекул в данной массе газа. Разделим (5.4) на N и учтем, что $N/V = n$ — число молекул в единице объема. Тогда объединенный газовый закон можно записать в наиболее простой форме, а именно

$$p = nkT. \quad (5.5)$$

Как мы увидим дальше, постоянная Больцмана — очень важная постоянная в статистической физике. Она является как бы масштабом, который отмечает степень проявления флуктуаций в природе. Постоянная k мала, поэтому мы не видим флуктуационных движений окружающих нас макроскопических тел, например ручки или бильярдных шаров. Если бы постоянная k была больше, то и ручка двигалась бы подобно броуновской частице.

Постоянная Больцмана имеет такую же значимость для статистической физики, как скорость света в теории относительности. Как хорошо известно, все релятивистские эффекты проявляются лишь при скоростях движения, сравнимых

со скоростью света. При малых скоростях мы их не можем наблюдать.

Еще один пример важной физической константы — это постоянная Планка. Она позволяет оценить условия, когда можно наблюдать квантовые эффекты, а когда можно ограничиться законами классической механики. В физике не так много подобных констант. Хотелось бы иметь такую теорию, в которой характерной константой была бы элементарная длина. Однако до настоящего времени нет теории, в основе которой лежала бы такая универсальная постоянная.

§ 6. Давление идеального газа с точки зрения молекулярной теории

Уравнение Клапейрона — Менделеева (5.1) или (5.5) хорошо описывает газы, и в XIX в. с его помощью удавалось объяснить поведение газов в обычном диапазоне температур и давлений. Позже выяснилось, что оно описывает только разреженные газы. Равенство (5.1), таким образом, является приближенным.

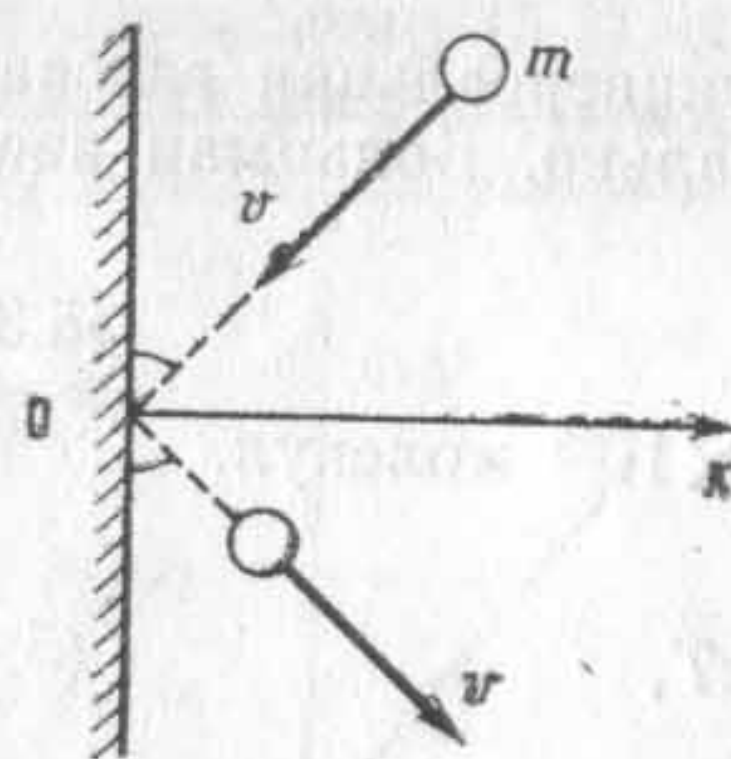


Рис. 8

В теории газов вводят понятие идеального газа. Идеальный газ — некоторая абстракция, модель. Для него уравнение (5.1) выполняется точно. Поэтому уравнение Клапейрона — Менделеева называют уравнением состояния идеального газа. Реальные газы близки к идеальному при больших объемах, малых плотностях.

Модель идеального газа строится следующим образом. Молекулы считаются точечными и не взаимодействующими между собой на расстоянии. Размеры молекул неявно учитывают, когда рассматривают соударения молекул, влияющие на поведение газа. В момент удара происходит взаимодействие молекул. Предполагается, что соударения являются упругими и редкими. В других отношениях конечные размеры молекул не принимаются во внимание.

Давление газа на стенки сосуда связано с тем, что, ударяясь о стенки, молекулы газа передают некоторый импульс силы стенке. Посчитаем этот импульс силы, а затем и давление. Выберем некоторую плоскую площадку площади S и проведем ось Ox перпендикулярно к этой площадке. Пусть некоторая молекула летит к стенке. Будем считать, что удар абсолютно упругий; в силу закона сохранения энергии модуль скорости сохраняется, а вследствие закона сохранения количества движения угол падения молекулы равен углу отраже-

ния, как показано на рис. 8. Проекция скорости частицы на ось Ox до удара равна $-v_x$, после удара $+v_x$. Если молекула имеет массу m_0 , то импульс силы, передаваемый молекулой стенке, равен

$$2m_0v_x \quad (6.1)$$

и направлен вдоль оси Ox .

Теперь учтем, что молекул много. Пусть $\Delta n(v_x)$ — число молекул в единице объема, скорость которых лежит в интервале $[v_x, v_x + \Delta v_x]$. Тогда полное число молекул в единице объема равно

$$\sum_{v_x} \Delta n(v_x) = n, \quad (6.2)$$

суммирование осуществляется по всем возможным значениям v_x .

Из всех молекул, имеющих проекцию скорости v_x из интервала $[v_x, v_x + \Delta v_x]$, за время Δt до стенки долетят все молекулы, находящиеся в цилиндре, имеющем площадь основания S и длину образующей $v_x \Delta t$. Высота этого цилиндра равна $v_x \Delta t$.

Число $\Delta N(v_x)$ таких молекул будет равно

$$\Delta N(v_x) = \Delta n(v_x) v_x \Delta t S. \quad (6.3)$$

При выводе выражения (6.3) мы учли, что молекулы достаточно малы, так что мы можем не учитывать столкновения внутри объема $v_x \Delta t S$.

Изменение количества движения всех молекул со скоростями из интервала $[v_x, v_x + \Delta v_x]$ за время Δt мы найдем, если умножим число молекул (6.3) на изменение количества движения каждой молекулы (6.1), получим

$$2m_0 v_x \Delta N(v_x) = 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) \Delta t S.$$

По II закону Ньютона импульс силы равен изменению количества движения $f \Delta t = \Delta(mv)$. Поэтому импульс силы, передаваемый указанными молекулами стенке, равен

$$f(v_x) \Delta t = 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) \Delta t S. \quad (6.4)$$

Просуммировав выражение (6.4) по всем $v_x < 0$, соответствующим движению молекул к стенке, получим суммарную силу, действующую на стенку:

$$f = \sum_{v_x < 0} 2m_0 v_x^2 \Delta n(v_x) S.$$

Разделив ее на площадь площадки, найдем давление

$$p = \sum_{v_x < 0} 2m_0 v_x \Delta n(v_x). \quad (6.5)$$

Число частиц $\Delta n(v_x)$ в единице объема, имеющих проекцию скорости из данного интервала, можно выразить через плотность распределения молекул по компоненте скорости v_x :

$$\Delta n(v_x) = n w(v_x) \Delta v_x, \quad (6.6)$$

где $w(v_x)$ — плотность распределения вероятности, n — число частиц в единице объема. Формула (6.6), если ее переписать в виде $w(v_x) \Delta v_x = \Delta n(v_x)/n$, есть частный случай формулы (4.2). Подставляя (6.6) в (6.5) и переходя к интегралу, получаем

$$p = 2m_0 n \int_{-\infty}^0 v_x^2 w(v_x) dv_x.$$

Так как движения молекул вправо и влево равноправны, плотность распределения вероятности $w(v_x)$ — четная функция $w(-v_x) = w(v_x)$, т. е. можно записать

$$p = m_0 n \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 w(v_x) dv_x = m_0 n \langle v_x^2 \rangle. \quad (6.7)$$

Сравнивая (6.7) и (5.5), видим, что для вывода (5.5) осталось доказать, что

$$m_0 \langle v_x^2 \rangle = kT.$$

Это будет сделано в § 10.

§ 7. Распределение Больцмана

На время оставим задачу вывода уравнения (5.5) и будем считать, что оно известно. Рассмотрим идеальный газ, на каждую молекулу которого действует внешняя потенциальная сила, и будем интересоваться зависимостью плотности газа от координат.

Для простоты выберем одномерный случай, т. е. предположим, что внешняя сила, действующая на каждую молекулу, а также плотность газа зависят только от одной координаты, например x , и сила направлена вдоль этой координаты. Это означает, что на плоскостях $x = \text{const}$ сила постоянна.

Выберем слой газа толщиной Δx и площадью S и рассмотрим, какие силы действуют на него (рис. 9). Объем этого слоя равен $V = S\Delta x$. На нижнюю границу слоя действует сила давления, направленная вверх,

$$F_1 = p(x)S,$$

на верхнюю — сила давления, направленная вниз,

$$F_2 = -p(x + \Delta x)S.$$

Знак минус указывает, что эта сила направлена вниз.

Пусть внешняя сила, действующая на одну молекулу газа, равна $f_1(x)$, а число частиц в единице объема газа на высоте x равно $n(x)$. Тогда проекция

внешней силы, действующей на выбранный нами слой газа, на ось x равна

$$F_3 = f_1(x)n(x)V = f_1(x)n(x)S\Delta x.$$

Так как слой не движется, сумма всех сил, действующих на него, равна нулю:

$$F_1 + F_2 + F_3 = 0,$$

или, если подставить вместо F_i указанные выражения, получим:

$$f_1(x)n(x)S\Delta x + p(x)S - p(x + \Delta x)S = 0. \quad (7.1)$$

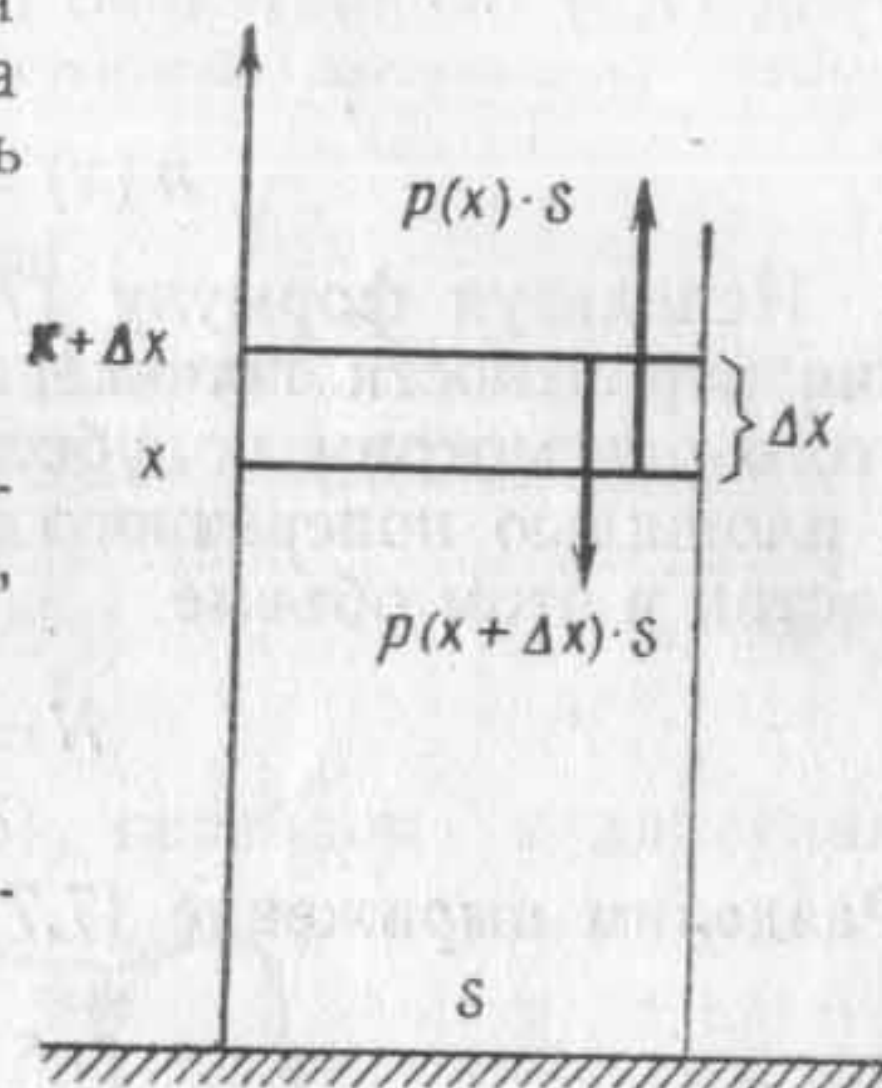


Рис. 9

Сокращая на S и разлагая $p(x + \Delta x)$ в ряд Тейлора, получим

$$\Delta x f_1(x)n(x) - \frac{dp}{dx}(x)\Delta x = 0. \quad (7.2)$$

Сила $f_1(x)$ может быть задана формулой

$$f_1(x) = -\frac{d\Pi(x)}{dx}, \quad (7.3)$$

где $\Pi(x)$ — потенциальная энергия одной частицы.

Подставляя (7.3) в (7.2) и используя уравнение Клапейрона — Менделеева в виде $p = nkT$, получим

$$-n \frac{d\Pi}{dx} = \frac{dn}{dx} kT, \quad \text{или} \quad \frac{dn}{n} = -\frac{1}{kT} d\Pi. \quad (7.4)$$

Интегрируя, приходим к уравнению

$$\ln n(x) = -\frac{1}{kT} \Pi(x) + C',$$

или

$$n(x) = Ce^{-\frac{\Pi(x)}{kT}}. \quad (7.5)$$

Как известно из механики, потенциальная энергия $\Pi(x)$ задается с точностью до некоторой постоянной, от которой,

естественно, зависит константа интегрирования C . Пусть плоскости $x=0$ соответствует дно некоторого полубесконечного или ограниченного сосуда. Удобно положить потенциальную энергию равной нулю на границе $x=0$, т. е. $\Pi(0)=0$. Тогда константа интегрирования в выражении (7.5) будет равна плотности частиц на дне сосуда: $C=n(0)$ и формула (7.5) окончательно примет вид

$$n(x) = n(0) e^{-\frac{\Pi(x)}{kT}}. \quad (7.6)$$

Используя формулу (7.6), найдем плотность распределения вероятности положения частицы в пространстве. Для этого рассмотрим полубесконечный или конечный столб газа с площадью поперечного сечения S и найдем полное число частиц в этом объеме

$$N = \int_0^\infty S n(x) dx. \quad (7.7)$$

Разделим выражение (7.7) на полное число частиц N :

$$\int_0^\infty \frac{S}{N} n(x) dx = 1. \quad (7.8)$$

Мы видим, что $S n(x) dx$ есть число частиц, находящихся в слое $(x, x+dx)$, а $S n(x) dx/N$ — доля частиц, находящаяся в этом слое. Она совпадает с вероятностью найти частицу в выбранном выше тонком слое $(x, x+dx)$

$$\left\{ \begin{aligned} P = w(x) dx &= \frac{S}{N} n(x) dx = C_0 e^{-\frac{\Pi(x)}{kT}} dx \\ (C_0 &= \frac{S}{N} n(0)). \end{aligned} \right. \quad (7.9)$$

Это распределение называют распределением Больцмана, а интеграл (7.8) является интегралом нормировки для этого распределения.

Если внешняя сила, действующая на частицу идеального газа, зависит от всех трех координат и при этом является потенциальной, т. е. для нее справедливо соотношение

$$\vec{f}_1(\vec{r}) = -\text{grad } \Pi(\vec{r})$$

(здесь $r = \{x, y, z\}$), то распределение Больцмана (7.9) можно записать в более общей форме как совместное распределение трех случайных координат x, y, z

$$w(\vec{r}) = C e^{-\frac{\Pi(\vec{r})}{kT}}, \quad (7.10)$$

где константа C определяется из условия нормировки.

В дальнейшем будет дан другой вывод распределения Больцмана. Напомним, что в данном параграфе мы получили его, используя уравнение (5.5) для идеального газа.

В заключение приведем важный пример. Будем рассматривать идеальный газ в поле тяжести, например атмосферу Земли. В этом случае проекция действующей на частицу силы на ось x равна $f_1 = -m_0 g$, где m_0 — масса одной молекулы газа. Потенциальная энергия одной молекулы тогда равна

$$\Pi(x) = m_0 g x + \text{const}. \quad (7.11)$$

Если потребовать выполнения указанного выше условия $\Pi(0)=0$, то константу в (7.11) следует положить равной нулю. Подставляя (7.11) в (7.6), получим

$$n(x) = n(0) e^{-\frac{m_0 g x}{kT}}. \quad (7.12)$$

Воспользовавшись уравнением (5.5), перейдем к давлению газа

$$p(x) = p(0) e^{-\frac{m_0 g x}{kT}}. \quad (7.12)$$

Формула (7.12) дает закон распределения давления с высотой для изотермической атмосферы в пренебрежении шарообразностью Земли. Она получила название барометрической формулы.

ГЛАВА 3

Основные распределения статистической физики

Известно, что точные науки можно строить на сравнительно небольшом числе аксиом. Например, излагая электродинамику, можно сначала постулировать уравнения Максвелла, а из них получать различные следствия. Проверая эти следствия на опыте, мы получим подтверждение или опровержение теории, а следовательно, и аксиом. Аксиомы нельзя доказывать иначе, как совпадением следствий из них с опытными фактами. В статистической физике такой аксиомой является каноническое или микроканоническое распределение. Эти распределения можно вводить из некоторых более общих предположений, но в нашем курсе мы этого делать не будем. Мы ограничимся лишь краткой аргументацией. Для того чтобы записать указанные распределения, мы должны ввести некоторые понятия, такие как фазовое пространство.

§ 8. Фазовое пространство и распределение в нем. Уравнение Лиувилля

Рассмотрим систему, состоящую из большого, но конечного числа частиц, например газ в закрытом сосуде. Будем считать, что к каждой частице приложимы законы классической механики.

Движение каждой частицы будем описывать несколькими обобщенными координатами и соответствующими им импульсами. В качестве обобщенных координат могут выступать, например, проекции радиус-вектора центра масс частицы. Для многоатомных молекул к этим трем обобщенным координатам следует добавить координаты, определяющие расположение частей молекулы в пространстве. Так, для двухатомной молекулы, в которой атомы жестко связаны друг с другом наподобие гантели, к трем обобщенным координатам можно добавить еще два угла, характеризующие положение гантели в пространстве.

При полном механическом описании системы из многих частиц мы должны указать все обобщенные координаты $q_1, \dots, q_n$

и все соответствующие им обобщенные импульсы $p_1, p_2, \dots, p_n$. Эти переменные называются каноническими.

Фазовым пространством назовем пространство, координатами которого являются указанные канонические переменные.

Если мы в какой-то момент времени зададим все координаты и импульсы, то мы тем самым зададим точку в фазовом пространстве. Фазовое пространство имеет очень большую размерность, и представить наглядно это пространство и происходящие в нем процессы невозможно. Оно является, однако, удобной абстракцией, пользуясь которой мы сможем получить ряд важных результатов.

Обобщенные координаты и импульсы изменяются во времени в соответствии с уравнениями механики. Таким образом, задавшись уравнениями механики, описывающими нашу систему, и полным набором обобщенных координат и импульсов в некоторый начальный момент времени, мы, решив эти уравнения, в принципе будем иметь полное представление об эволюции нашей механической системы во времени.

Из курса механики известно несколько форм уравнений движения — это уравнения Ньютона, Лагранжа и Гамильтона. В нашем курсе мы будем использовать только уравнения Гамильтона. Это означает, что предполагается заданной некоторая функция обобщенных координат и сопряженных с ними импульсов $\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$, называемая функцией Гамильтона, или коротко гамильтонианом. Эта функция имеет смысл энергии. Заметим, что энергия системы, выраженная в других, не канонических переменных, функцией Гамильтона не является.

Уравнения движения системы записываются через функцию Гамильтона и имеют вид

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (8.1)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (8.2)$$

Уравнения (8.1) являются фактически определением обобщенных импульсов, т. е. связывают их с dq_i/dt , а уравнения (8.2) эквивалентны второму закону Ньютона. Уравнения (8.1), (8.2) можно коротко записать в виде

$$\frac{d}{dt} z_\alpha = f_\alpha(z), \quad \alpha = 1, 2, \dots, 2n, \quad (8.3)$$

где под z_α , $\alpha = 1, \dots, 2n$, мы понимаем p_i и q_i , $i = 1, 2, \dots, n$, а под z — совокупность всех обобщенных координат q_i и импульсов p_i системы.

Итак, зная начальные значения всех обобщенных координат и импульсов и используя уравнения Гамильтона (8.3),

мы можем найти скорость изменения всех обобщенных координат и импульсов, а следовательно, их значения в последующие моменты времени. В фазовом пространстве уравнения механики задают определенное движение. Действительно, положение частиц системы обозначается точкой фазового пространства. С течением времени эта точка будет двигаться по некоторой траектории этого пространства.

В фазовое пространство можно ввести вероятностные представления. Можно рассматривать плотность распределения вероятности $w(z)$, задающую вероятность $\Delta P = w(z) \Delta z$ того, что точка в фазовом пространстве находится в той или иной элементарной области Δz фазового пространства. Будет ли изменяться функция $w(z)$ со временем? Да, будет, так как будет двигаться точка z , т. е. изменяется со временем положение изображающей точки в фазовом пространстве.

Попробуем найти закон изменения со временем плотности распределения вероятности $w(z)$. Так как закон изменения со временем z задается уравнениями Гамильтона (8.3), то эту задачу решить не трудно. Плотность распределения вероятности $w(z)$ можно интерпретировать как плотность некоторого «газа». Этот «газ» образован изображающими точками в фазовом пространстве, и его плотность пропорциональна $w(z)$. Действительно, вероятность найти молекулу «газа» в объеме Δz около точки z фазового пространства равна $\Delta P(z) = w(z) \Delta z$, и эту вероятность можно приближенно заменить $\Delta P(z) \approx n(z) \Delta z / N$, где $n(z)$ — плотность введенного нами «газа» в точке z , N — полное число молекул «газа» во всем фазовом пространстве. Сравнивая выражения для ΔP , находим, что $n(z) \approx N w(z)$. Для введенного нами «газа» можно записать закон сохранения числа «частиц»

$$\frac{d}{dt} N \int_V w(z(t)) dz = - \oint_S N w(z) (\vec{z})_\alpha dS. \quad (8.4)$$

Здесь $(\vec{z})_\alpha$ — проекция вектора скорости на внешнюю нормаль к гиперповерхности S , окружающей фазовый объем V . Согласно (8.3) ее можно заменить на $\vec{f}$. Интеграл слева — скорость изменения числа «частиц» в объеме V , интеграл справа — поток «частиц» через гиперповерхность S .

Используя теорему Гаусса — Остроградского, интеграл в правой части можно преобразовать к интегралу по фазовому объему V :

$$\oint_S (\vec{f})_\alpha w(z) dS = \int_V \operatorname{div} (\vec{f} w) dz.$$

Тогда (8.4) примет вид

$$\frac{d}{dt} \int_V w(z) dz = - \int_V \operatorname{div} (\vec{f} w) dz,$$

или, если S не движется,

$$\int_V \frac{\partial w(z)}{\partial t} dz = - \int_V \operatorname{div} (\vec{f} w) dz.$$

Так как объем V произволен, мы можем приравнять подынтегральные выражения

$$\frac{\partial w(z)}{\partial t} = - \operatorname{div} (\vec{f} w), \quad (8.5)$$

или подробнее

$$\frac{\partial w(z)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial}{\partial z_i} (f_i(z) w(z)).$$

Это уравнение, записанное в произвольном пространстве, называется *уравнением непрерывности*, или *сохранения*.

Подставляя вместо $f_i(z)$ их выражения через функцию Гамильтона, получим

$$\frac{\partial w}{\partial t} = - \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} w \right) + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} w \right).$$

После того как мы раскроем производную от произведения и произведем сокращения, будем иметь

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \frac{\partial w}{\partial q_\alpha} \right) = \{ \mathcal{H}, w \}. \quad (8.6)$$

Оператор в правой части уравнения (8.6) называют *скобкой Пуассона*, а само уравнение (8.6) — *уравнением Лиувилля*.

§ 9. Микроканоническое и каноническое распределения

Докажем несложную вспомогательную теорему.

Теорема. Если плотность распределения вероятностей в фазовом пространстве $w(z)$ является функцией обобщенных координат и импульсов z не иначе, как через функцию Гамильтона, т. е.

$$w(z) = f(\mathcal{H}(z)), \quad (9.1)$$

то эта плотность распределения вероятностей постоянна во времени, или

$$\frac{\partial w(z)}{\partial t} = 0.$$

Доказательство. Подставим функцию распределения вида (9.1) в уравнение Лиувилля (8.6). Получим

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^n \left[-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \frac{dw}{d\mathcal{H}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\alpha}} \frac{dw}{d\mathcal{H}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\alpha}} \right] = 0.$$

Теорема доказана.

Чем можно объяснить полученный результат? Дело в том, что гамильтониан является интегралом движения системы, т. е. не изменяется со временем. Действительно,

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right).$$

Подставляя вместо dp_i/dt и dq_i/dt их значения из (8.1), (8.2), окончательно имеем

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) = 0.$$

Так как $\mathcal{H}(z)$ не изменяется со временем, то и $w(\mathcal{H}(z))$ также не зависит от времени. Если бы имелись другие однозначные интегралы движения $I(z) = \text{const}$, то постоянная во времени плотность распределения вероятности могла бы быть также функцией от них: $w(z) = w(\mathcal{H}(z), I(z), \dots)$. Существуют ли другие однозначные интегралы движения для системы из N частиц, кроме энергии, от которых могла бы зависеть функция распределения вероятностей? Импульс в обычных задачах термодинамики сохраняется, так как предполагается, что система из N частиц заключена в сосуд и как целое не двигается относительно стенок сосуда. Закон сохранения момента количества движения выполнялся бы для системы из N частиц в сосуде в случае идеально гладких стенок. Но это невозможно для реальных ситуаций, поскольку стенки состоят из молекул. Других однозначных интегралов движения в механике нет, если система не распадается на не связанные друг с другом подсистемы. Если же система распадается на независимые подсистемы, то число интегралов больше.

Пусть имеется система, которая распадается на две взаимодействующие подсистемы, причем совокупные канонические переменные, описывающие поведение системы, распадаются на две группы: $z^{(1)}$ — координаты первой подсисте-

мы и $z^{(2)}$ — координаты второй подсистемы, а функция Гамильтона для всей системы распадается на сумму

$$\mathcal{H}(z) = \mathcal{H}_1(z^{(1)}) + \mathcal{H}_2(z^{(2)}),$$

где

$$z = (z^{(1)}, z^{(2)}).$$

Очевидно, энергия каждой из этих подсистем будет интегралом движения, как и энергия всей системы, и полную функцию распределения можно записать так:

$$w(z) = f(\mathcal{H}_1(z^{(1)}), \mathcal{H}_2(z^{(2)})).$$

Если же предположить, что между подсистемами существует какое-то взаимодействие, то в гамильтониане системы появится еще член, описывающий взаимодействие, зависящий от переменных обеих подсистем:

$$\mathcal{H}(z) = \mathcal{H}_1(z^{(1)}) + \mathcal{H}_2(z^{(2)}) + V(z).$$

В этом случае $\mathcal{H}_1(z^{(1)})$ и $\mathcal{H}_2(z^{(2)})$ не будут интегралами движения и можно использовать только формулу (9.1).

Итак, мы показали, что если газ в сосуде находится в равновесии, так что плотность распределения в фазовом пространстве не меняется со временем, то, если нет других однозначных интегралов движения, эта плотность распределения обязана иметь вид функции от гамильтониана. Есть два особых вида таких распределений.

1. Микроканоническое распределение справедливо для систем, у которых точно зафиксировано значение энергии системы, равное E :

$$w(z) = \text{const} \delta(\mathcal{H}(z) - E). \quad (9.2)$$

Физически это условие означает изолированность системы от всяких внешних воздействий.

В (9.2) дельта-функция Дирака $\delta(x)$ определяется следующим образом: $\delta(x) = 0$ при всех не равных нулю значениях x , при $x = 0$ $\delta(x) = \infty$, причем так, что интеграл $\int_a^b \delta(x) dx = 1$ для любых $a < 0, b > 0$.

Дельта-функция обладает следующим свойством: если $F(x)$ — любая непрерывная функция, то

$$\int_a^b F(x) \delta(x - y) dx = F(y), \quad a < y < b. \quad (9.3)$$

Подобные функции, определенные не своими значениями, а интегралами, называются обобщенными. Дельта-функция $\delta(x)$ является примером обобщенной функции.

Получим интегральное представление для $\delta(x)$.

Многие функции $f(x)$ можно представить интегралом Фурье

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix\omega} g(\omega) d\omega, \quad (9.4)$$

где $g(\omega)$ — спектр функции $f(x)$, определяемый формулой

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ix\omega} f(x) dx. \quad (9.5)$$

Взяв в качестве $f(x)$ дельта-функцию $\delta(x)$ и используя формулу (9.3), получаем $\delta(\omega) = (2\pi)^{-1/2}$. Подставляя это значение в (9.4), получаем интегральное представление дельта-функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix\omega} d\omega. \quad (9.6)$$

Входящий сюда интеграл не сходится в обычном смысле, однако это не мешает пользоваться данной формулой, если при обращении с формулой (9.3) интегрирование по ω производить в последнюю очередь.

Из (9.2) имеем, что $w(z)$ не равна нулю только на гиперповерхности $\mathcal{H}(z) = E$ в фазовом пространстве. Таким образом, вся вероятность сосредоточена на указанной гиперповерхности. В (9.2) E — некоторое заданное число.

2. Каноническое распределение, или распределение Гиббса

$$w(z) = \text{const} e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT_0}}. \quad (9.7)$$

Константы в (9.2), (9.7) определяются из условия нормировки. Заметим, что $\mathcal{H}(z)$ стоит в экспоненте распределения Гиббса так же, как потенциальная энергия $\Pi(z)$ стоит в экспоненте распределения Больцмана (7.10). Распределение Гиббса (9.7) справедливо для систем, у которых значение энергии жестко не фиксировано, а является случайной величиной и может принимать различные значения. Как увидим дальше, фиксирована лишь средняя энергия. T_0 — некоторый, пока неизвестный нам параметр, так же как в микроканоническом распределении параметр E .

Итак, мы ввели два распределения в фазовом пространстве. Обсудим особенности каждого из них.

Возьмем опять систему, распадающуюся на несколько независимых (невзаимодействующих) подсистем, такую, что функция Гамильтона для нее равна

$$\mathcal{H}(z) = \sum_{m=1}^n \mathcal{H}_m(z^{(m)}), \quad (9.8)$$

где $\mathcal{H}_m(z^{(m)})$ — соответствующие парциальные функции Гамильтона и $z = (z^{(1)}, \dots, z^{(n)})$.

Подставим функцию Гамильтона в виде (9.8) в распределение Гиббса. Строго говоря, этого делать нельзя, так как для n невзаимодействующих подсистем мы имеем n независимых интегралов движения, так что стационарное распределение будет более сложным. Однако мы будем предполагать, что между подсистемами существуют какие-то взаимодействия, которые мы не включили в функцию Гамильтона, так как они малы. Тогда мы получим, что

$$w(z^{(1)}, z^{(2)}, \dots, z^{(n)}) = \prod_{i=1}^n w_i(z^{(i)}), \quad (9.9)$$

где $w_i(z^{(i)}) = C_i e^{-\frac{\mathcal{H}_i(z^{(i)})}{kT_0}}$.

Таким образом, полное распределение вероятности распадается на произведение парциальных распределений для отдельных подсистем, если не учитывать потенциал взаимодействия между подсистемами. Кроме того, мы получили, что если вся система распределена по Гиббсу, то и каждая подсистема распределена тоже по Гиббсу, т. е. можно сказать, что распределение Гиббса обладает в некотором смысле свойством устойчивости. Это следствие аддитивности функции Гамильтона для всей системы (см. Приложение I).

Если теперь взять микроканоническое распределение

$$w(z) = C \delta(\mathcal{H}(z) - E), \quad (9.2)$$

то очевидно, что даже в случае невзаимодействующих подсистем распадаения плотности распределения вероятности на произведение парциальных плотностей не будет. Парциальная плотность распределения определяется формулой

$$w_i(z^{(i)}) = \int w(z) dz^{(2)} dz^{(3)} \dots dz^{(n)}$$

После подстановки (9.2) и интегрирования мы уже получим не микроканоническое распределение. Таким образом, микроканоническое распределение не обладает указанным свойством устойчивости.

Справедлива следующая предельная теорема, доказанная в приложении I: При увеличении числа составляющих систему одинаковых невзаимодействующих подсистем для довольно широкого класса функций f в формуле $w(z) = C f(\mathcal{H}(z) - E)$, аналогичной (9.1), парциальное распределение $w_i(z^{(i)})$ стремится к распределению Гиббса.

Таким образом, каноническое распределение можно использовать для описания систем, являющихся частью большой изолированной системы, или, иными словами, для опи-

сания систем, находящихся в контакте с термостатом. Напомним, что микроканоническое распределение описывает изолированную систему.

В заключение параграфа покажем, что при наличии даже слабого взаимодействия между подсистемами с установлением равновесия температура системы становится одной и той же.

Рассмотрим систему, которая распадается на две слабо взаимодействующие подсистемы, и запишем функцию Гамильтона для полной системы в виде

$$\mathcal{H}(z) = \mathcal{H}_1(z^{(1)}) + \mathcal{H}_2(z^{(2)}). \quad (9.10)$$

Распределение Гиббса для первой подсистемы равно

$$w_1(z^{(1)}) = C_1 e^{-\frac{\mathcal{H}_1(z^{(1)})}{kT_0}}, \quad (9.11)$$

для второй

$$w_2(z^{(2)}) = C_2 e^{-\frac{\mathcal{H}_2(z^{(2)})}{kT_0}}. \quad (9.12)$$

Совместное распределение равно

$$w(z^{(1)}, z^{(2)}) = C_1 C_2 e^{-\frac{\mathcal{H}_1(z^{(1)})}{kT_0} - \frac{\mathcal{H}_2(z^{(2)})}{kT_0}}. \quad (9.13)$$

Здесь мы пренебрегли взаимодействием подсистем в функции Гамильтона (9.10), но это неучтенное взаимодействие оказывает свое влияние на систему. Из-за него через некоторый большой промежуток времени накопится влияние первой подсистемы на вторую и второй на первую. Вследствие этого нельзя будет пользоваться формулами (9.11), (9.12), (9.13), а надо будет пользоваться формулой (9.7) для совокупной системы. Следовательно, будем иметь

$$w(z^{(1)}, z^{(2)}) = C e^{-\frac{\mathcal{H}_1(z^{(1)}) + \mathcal{H}_2(z^{(2)})}{kT_0}}. \quad (9.14)$$

Сравнивая (9.13) и (9.14), видим, что произошло «выравнивание» параметров: T_{01} и T_{02} стали равны T_0 . Это выравнивание напоминает выравнивание температуры при установлении равновесия между подсистемами. В дальнейшем мы увидим, что T_0 , действительно, имеет смысл абсолютной температуры T .

§ 10. Распределение Максвелла

Рассмотрим систему из N частиц, которую можно описать обобщенными координатами и импульсами $q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n$. На гамильтониан системы наложим следующие ограничения.

1. Будем предполагать, что гамильтониан можно представить в виде суммы потенциальной и кинетической энергий, причем первая зависит только от обобщенных координат, а вторая — от обобщенных импульсов, или $\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = K(p_1, \dots, p_n) + \Pi(q_1, \dots, q_n)$. Отметим, что это предположение накладывает определенные ограничения на выбор молекулярной модели.

2. Будем также полагать, что кинетическую энергию системы можно представить в виде суммы парциальных кинетических энергий

$$K(p_1, p_2, \dots, p_n) = \sum_{i=1}^n K_i.$$

Для системы, состоящей из N частиц, имеющих одинаковую массу m_0 и совершающих только поступательное движение, кинетическую энергию можно записать в виде

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_0}. \quad (10.1)$$

Здесь мы учли известное из механики соотношение между импульсом и скоростью частицы

$$\vec{p}_i = m_0 \vec{v}_i. \quad (10.2)$$

Используя введенные выше ограничения на гамильтониан системы, ее распределение Гиббса можно записать в виде

$$w(z) = C e^{-\frac{1}{kT_0} \left[\sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_0} + \Pi(q) \right]}. \quad (10.3)$$

Вид функции $\Pi(q)$ мы пока конкретизировать не будем, под q понимается вся совокупность обобщенных координат.

Легко видеть, что распределение вероятностей (10.3) распадается на произведение двух парциальных распределений:

$$w(z) = w_{\Pi}(p) \cdot w_K(q). \quad (10.4)$$

Этот факт означает (см. § 4), что координаты и импульсы частиц статистически независимы.

Рассмотрим теперь отдельно каждую из парциальных функций распределения. Начнем с плотности распределения вероятности по импульсам. Мы видим, что она также распадается на произведение парциальных плотностей распределения вероятностей, соответствующих отдельным частицам:

$$w_{\Pi}(p) = \prod_{i=1}^N w_{\Pi}(\vec{p}_i). \quad (10.5)$$

При этом парциальная плотность распределения вероятности для l -й частицы, как легко видеть, сравнивая (10.5) и (10.3), будет иметь вид

$$w_{il}(\vec{p}_l) = C e^{-\frac{|\vec{p}_l|^2}{2kT_0 m_0}} \quad (10.6)$$

Так как квадрат импульса частицы можно представить в виде суммы квадратов его компонент: $\vec{p}_l^2 = p_{xl}^2 + p_{yl}^2 + p_{zl}^2$, то распределение (10.6) распадается на произведение трех однотипных парциальных распределений, соответствующих различным проекциям импульса:

$$w_{il}(\vec{p}_l) = w_{i1}(p_{xl}) w_{i2}(p_{yl}) w_{i3}(p_{zl}), \quad (10.7)$$

каждое из которых имеет вид

$$w_{i1}(p_x) = C e^{-\frac{p_x^2}{2kT_0 m_0}}, \quad (10.8)$$

т. е. все компоненты скорости распределены статистически независимо.

В распределении (10.8) можно от импульсов перейти к скоростям, получим

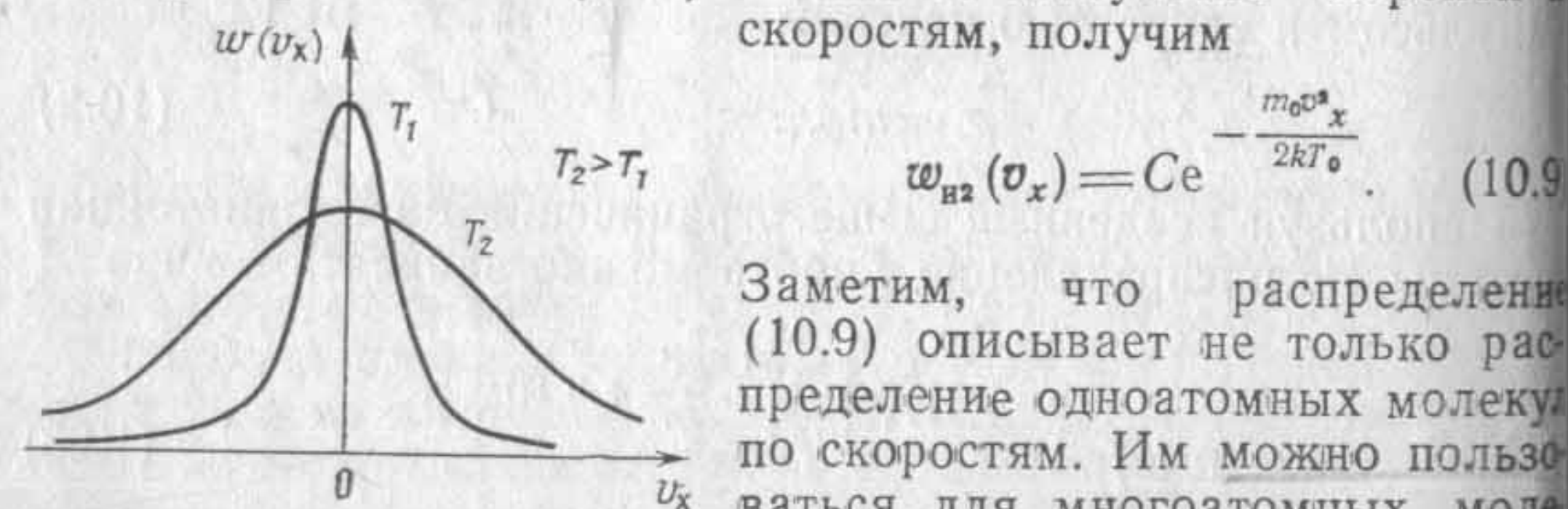


Рис. 10

Заметим, что распределение (10.9) описывает не только распределение одноатомных молекул по скоростям. Им можно пользоваться для многоатомных молекул, понимая под v_x скорость центра масс молекул. График зависимости (10.9) представлен на рис. 10. Это распределение Гаусса (4.10), рассмотренное нами в § 4. Сравнивая (10.9) и (4.10), легко найти нормировочную константу

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\sqrt{\frac{kT_0}{m_0}} \right)^{-1} \text{ и дисперсию } \sigma^2 = \frac{kT_0}{m_0}.$$

Напомним, что по определению дисперсия равна среднему от квадрата отклонения случайной величины (в нашем случае v_x) от среднего (в нашем случае $\langle v_x \rangle = 0$), таким образом,

$$\langle v_x^2 \rangle = kT_0 / m_0. \quad (10.10)$$

Формула (10.10) объясняет нам, почему мы не наблюдаем флуктуаций макроскопических тел, скажем, таких как мотель или лодка на поверхности воды. Для тел макроскопической

массы при обычной температуре (~ 300 К) в силу малости константы Больцмана k величина $\langle v_x^2 \rangle$ чрезвычайно мала и ее трудно обнаружить.

Теперь вернемся к выводу уравнения состояния идеального газа, начатому нами в § 6. В конце этого параграфа мы получили следующую формулу:

$$p = nm_0 \langle v_x^2 \rangle.$$

Подставляя вместо $\langle v_x^2 \rangle$ его значение из (10.10), получим

$$p = nm_0 \frac{kT_0}{m_0} = nkT_0. \quad (10.11)$$

Вспомним теперь, что газовый закон выглядит так:

$$p = nkT,$$

где T — это экспериментальная, измеренная термометром температура в шкале Кельвина. В (10.11) T_0 — некий параметр распределения Гиббса. Теперь мы видим, что этот параметр имеет смысл температуры.

Таким образом, T_0 — это тоже температура, но термодинамическая, в отличие от T — эмпирической температуры, которая является некоторым приближенным отражением этого термодинамического параметра.

Итак, мы вывели закон идеального газа при несколько другом понимании температуры. В дальнейшем мы не будем проводить различия между ними, полагая $T_0 = T$. Мы будем считать, что в качестве пробного тела, при помощи которого измеряется температура, взято идеальное тело, и всякие неточности, связанные с экспериментальным измерением температуры, можно не учитывать.

Зададим теперь вопрос: каково распределение молекул по модулю скорости $|\vec{v}_0| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$? Это распределение впервые было получено Максвеллом и носит его имя. Плотность распределения вероятностей $w_1(v_x, v_y, v_z)$ (функцию в трехмерном пространстве) условно можно изобразить точками, плотность которых пропорциональна $w_1(v_x, v_y, v_z)$. Гуще всего они расположены в начале координат, так как наибольшая вероятность соответствует проекциям скорости, равным нулю. Количество точек в каком-то выбранном объеме соответствует вероятности найти проекции скорости в этом объеме. Какие точки будут соответствовать модулю скорости, лежащему в интервале $(v_0, v_0 + \Delta v_0)$? Легко видеть, что это будут все точки, попадающие в шаровой слой между двумя сферами с радиусами v_0 и $v_0 + \Delta v_0$ (на рис. 11 представлена проекция трехмерной картин на плоскость). Вероятность

к рис. 6.

10

того, что модуль скорости лежит в интервале $(v_0, v_0 + \Delta v_0)$ равна

$$P\{v_0 \leq v \leq v_0 + \Delta v\} = \int_{\text{по шаровому слою}} C e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad (10.12)$$

Слой будем предполагать узким (Δv мало). Тогда экспоненту можно вынести за знак интеграла

$$P\{v_0 \leq v \leq v_0 + \Delta v\} = C e^{-\frac{mv_0^2}{2kT}} \int dv_x dv_y dv_z. \quad (10.13)$$

Интеграл в правой части (10.13) является объемом шарового слоя и равен $4\pi v_0^2 \Delta v$. Подставляя его в (10.13), получим

$$P\{v_0 \leq v \leq v_0 + \Delta v\} = C e^{-\frac{mv_0^2}{2kT}} v_0^2 4\pi \Delta v. \quad (10.14)$$

Чтобы получить плотность распределения Максвелла, нужно разделить (10.14) на Δv и перейти к пределу при $\Delta v \rightarrow 0$

$$w(v_0) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{P\{v_0 \leq v \leq v_0 + \Delta v\}}{\Delta v} = 4\pi \left(\frac{m_0}{2kT}\right)^{3/2} v_0^2 e^{-\frac{mv_0^2}{2kT}} \quad (10.15)$$

Зависимость (10.15) показана на рис. 12. В районе нуля плотность распределения $w(v_0)$ равна нулю и возрастает как

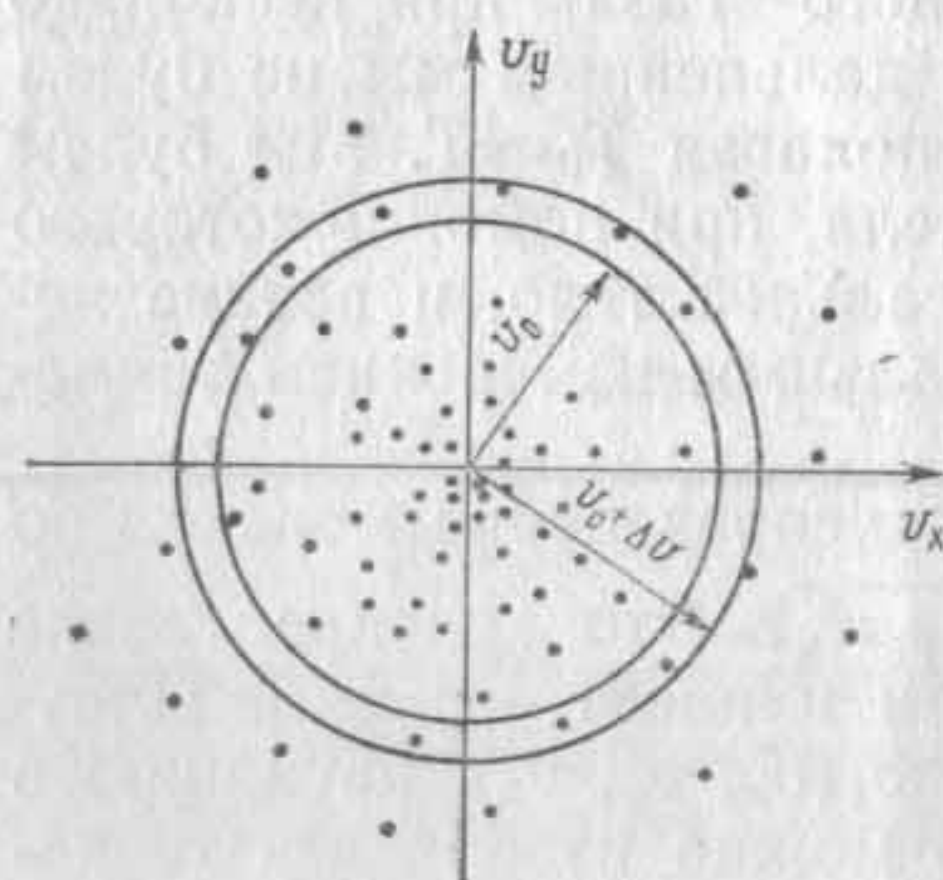


Рис. 11

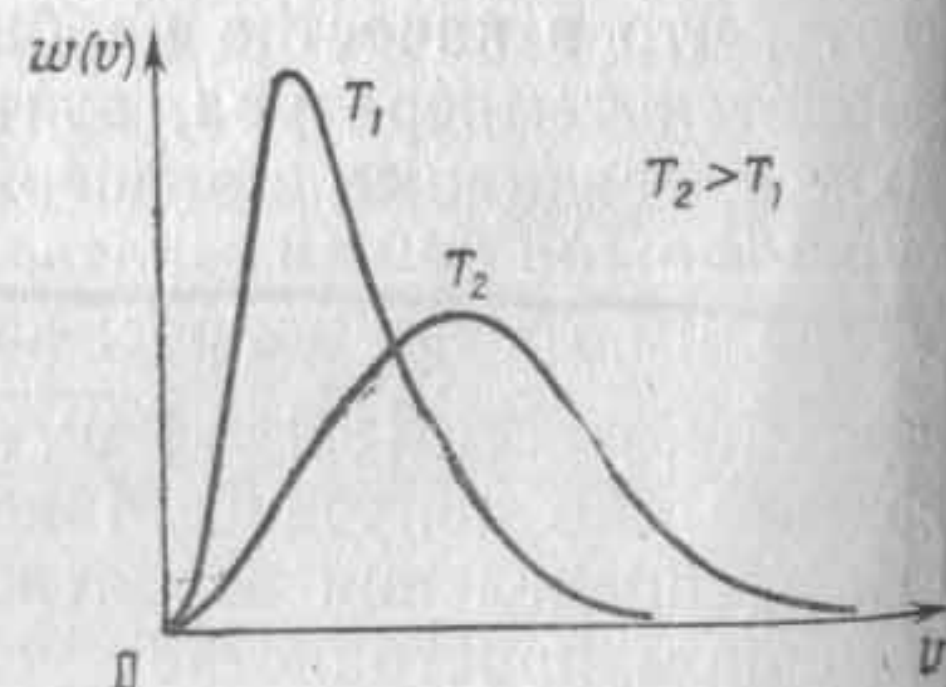


Рис. 12

v_0^2 , а при больших v_0 убывает как экспонента. Почему $w(v_0=0)=0$? Дело в том, что хотя плотность распределения по компонентам скорости и максимальна при $v_x=v_y=v_z=0$, но объем шарового слоя в окрестности нуля мал, и в итоге мала $w(v_0)$.

Во времена Максвелла распределение Гиббса еще не было известно. Максвелл нашел свое распределение, взяв за осно-

ву два постулата: 1) проекции скорости молекул статистически независимы, 2) в силу изотропности пространства совместное распределение вероятности трех компонент скорости только зависит от модуля скорости.

Первое из принятых Максвеллом положений не было им обосновано. Пользуясь каноническим распределением Гиббса (см. § 9), можно показать, что условие независимости компонент скорости имеет место тогда и только тогда, когда кинетическая энергия квадратична по компонентам импульсов. Это условие не выполняется, скажем, для энергии в теории относительности. Но хотя Максвелл и не смог обосновать полученное им распределение, экспериментальная проверка и созданная в дальнейшем теория Гиббса подтвердили правильность найденного им закона распределения.

Отыскивая экстремум распределения (10.15), нетрудно найти наиболее вероятный модуль скорости

$$v_b = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}, \quad (10.16)$$

а используя определение (4.8) — средний модуль скорости

$$u = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \quad (10.17)$$

и среднюю квадратичную скорость

$$c = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}. \quad (10.18)$$

Теперь запишем плотность распределения вероятности частиц по координатам. Сравнивая (10.4) и (10.3), найдем

$$w_k(q) = C e^{-\frac{\Pi(q)}{kT_0}}. \quad (10.19)$$

Мы видим, что распределение (10.19) очень похоже на распределение Больцмана (7.10), полученное в § 7. Однако распределение Больцмана отличается от распределения (10.19): в распределение Больцмана входят координаты лишь одной частицы, а в распределение (10.19) — координаты всех частиц. Последнее распределение можно рассматривать как распределение Больцмана в полном координатном пространстве.

Предположим, что потенциальная энергия системы из N частиц распадается на сумму потенциальных энергий отдельных частиц:

$$\Pi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \sum_{i=1}^N \Pi_1(\vec{q}_i), \quad (10.20)$$

причем каждой частице соответствуют функции $\Pi_1(\vec{q}_i)$ одного и того же вида. В выражении (10.20) мы пренебрегли взаимо-

действием между частицами, но это не означает, что его вовсе нет. Наличие пусть даже самого малого взаимодействия между частицами необходимо для установления термодинамического равновесия и выравнивания температуры в системе. Вспомним, как выглядит потенциальная энергия взаимодействия между частицами. Согласно § 3 она имеет вид $\sum_{i>j} \Phi(q_i, q_j)$. В (10.20) этой потенциальной энергией мы пренебрегли.

Законность этого пренебрежения определяет границы применимости распределения Больцмана. Подставляя потенциальную энергию в виде (10.20) в (10.19), получим

$$w(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \prod_{i=1}^N w_1(\vec{q}_i).$$

Следовательно, все частицы распределены в пространстве статистически независимо. Плотность распределения вероятностей для одной частицы и есть распределение Больцмана:

$$w_1(\vec{q}_1) = C e^{-\frac{\mathcal{H}_1(\vec{q}_1)}{kT}}. \quad (10.21)$$

Заметим, что в этом параграфе мы вывели распределение Больцмана для трехмерного случая, в отличие от § 7, где вывод относился к одномерному случаю.

§ 11. Закон распределения энергии по степеням свободы

В предыдущих параграфах мы показали, что из распределения Гиббса (9.7) вытекают распределения Максвелла и Больцмана. В данном параграфе мы рассмотрим другие следствия, вытекающие из распределения Гиббса.

Теорема. Пусть $z = (z_1, z_2, \dots, z_{2n})$ — это набор всех обобщенных координат и импульсов системы, а z_α — какая-либо обобщенная координата или импульс из z . Тогда справедливо равенство

$$\langle z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}(z)}{\partial z_\beta} \rangle = kT \delta_{\alpha\beta}, \quad (11.1)$$

где $\delta_{\alpha\beta} = 1$ при $\alpha = \beta$ и $\delta_{\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$ — хорошо известный символ Кронекера. Усреднение в (11.1) проводится по равновесному распределению Гиббса.

Перейдем к доказательству. Распишем подробнее выражение (11.1):

$$J = \langle z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} \rangle = \int z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} C e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} dz. \quad (11.2)$$

В многомерном интеграле (11.2) удобно провести интегрирование сначала по β -й переменной, а затем по всем остальным. Поэтому представим dz в виде

$$dz = dz' dz_\beta, \quad \text{где } dz' = \prod_{i \neq \beta} dz_i.$$

Тогда интеграл (11.2) примет вид

$$J = \int dz' \int z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} C e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} dz_\beta = \int Y(z') dz', \quad (11.3)$$

где мы обозначили

$$Y(z') = C_\beta \int z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} dz_\beta. \quad (11.4)$$

Приведем очевидное равенство

$$\frac{\partial}{\partial z_\beta} \left(e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} \right) = -\frac{1}{kT} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}}. \quad (11.5)$$

Используя его, произведем в (11.4) интегрирование по частям

$$\begin{aligned} Y(z') &= -kT \int z_\alpha C \frac{\partial}{\partial z_\beta} \left(e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} \right) dz_\beta = \\ &= -kTC z_\alpha e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} \Big|_{-\infty}^{\infty} + kT \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} \frac{\partial z_\alpha}{\partial z_\beta} dz_\beta. \end{aligned}$$

Так как все обобщенные координаты и импульсы, кроме z_β , фиксированы, имеем

$$\partial z_\alpha / \partial z_\beta = \delta_{\alpha\beta}.$$

Окончательно запишем интеграл (11.4) в виде

$$Y(z') = -z_\alpha w(z) kT \Big|_{-\infty}^{\infty} + kT \delta_{\alpha\beta} \int_{-\infty}^{\infty} w(z) dz_\beta. \quad (11.6)$$

Как ведет себя $z_\alpha w(z)$ при $z_\beta \rightarrow \pm\infty$? Мы предполагаем, что стационарное распределение Гиббса $w(z)$ существует, а среднее значение z_α ограничено:

$$\langle z_\alpha \rangle = \int z_\alpha w(z) dz < \infty. \quad (11.7)$$

Подставляя (11.6) в (11.3), получим выражение для интеграла J :

$$J = \int dz' Y(z') = kT \delta_{\alpha\beta} \int w(z) dz_\beta dz' - kT \int z_\alpha w(z) \Big|_{-\infty}^{\infty} dz'.$$

Из условия ограниченности $\langle z_\alpha \rangle$ (11.7) следует, что второй член в правой части равен нулю. В первом члене учтем условие нормировки плотности распределения вероятности. Окончательно получим

$$J = \langle z_\alpha \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} kT.$$

Теорема доказана.

Теперь воспользуемся доказанной теоремой и выведем из нее некоторые важные следствия.

С л е д с т в и е 1. Предположим, что гамильтониан системы зависит от одной выбранной нами обобщенной координаты или импульса квадратично, т. е. его можно записать в виде

$$\mathcal{H}(z) = Cz^2 + \mathcal{H}'(z'), \quad (11.8)$$

где C — константа, и $\mathcal{H}'(z')$ не зависит от выделенной нами координаты z_1 .

Найдем среднюю энергию, приходящуюся на выбранную фазовую координату z_1 , т. е. найдем $\langle Cz_1^2 \rangle$.

Воспользуемся доказанной выше теоремой и положим в (11.1) $\alpha = \beta = 1$, получим

$$\langle z_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_1} \rangle = kT. \quad (11.9)$$

Подставляя в (11.9) гамильтониан (11.8), получим

$$\langle z_1 \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_1} \rangle = \langle z_1 2Cz_1 \rangle = 2 \langle Cz_1^2 \rangle = kT,$$

или окончательно

$$\langle Cz_1^2 \rangle = \frac{kT}{2}. \quad (11.10)$$

Итак, мы нашли среднюю энергию, приходящуюся на одну «квадратичную» фазовую координату. Как видим, она не зависит от константы C и равна для всех квадратичных фазовых координат одной и той же величине $kT/2$.

С л е д с т в и е 2. Предположим, что гамильтониан системы можно представить в виде

$$\mathcal{H}(z) = Q(z_1, z_2, \dots, z_r) + \mathcal{H}'(z'). \quad (11.11)$$

Первое слагаемое гамильтониана $Q(z_1, \dots, z_r)$ зависит только от r переменных и имеет вид однородной формы m -й степени

$$Q(z_1, z_2, \dots, z_r) = \sum_{k_1 \dots k_m=1}^r C_{k_1 \dots k_m} z_{k_1} \dots z_{k_m}. \quad (11.12)$$

Среди переменных $z_{k_1} \dots z_{k_m}$ могут быть только переменные $z_1, z_2, \dots, z_r$. Второе слагаемое $\mathcal{H}'(z')$ от переменных $z_1, z_2, \dots, z_r$ не зависит.

Найдем опять среднюю энергию $\langle Q \rangle$, приходящуюся на r выбранных нами фазовых координат.

Приведем хорошо известное равенство (теорема Эйлера)

$$\sum_{k=1}^r z_k \frac{\partial Q}{\partial z_k} = mQ, \quad (11.13)$$

которое нетрудно получить из (11.12). Используя его, найдем интересующую нас среднюю энергию

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{m} \left\langle \sum_{k=1}^r z_k \frac{\partial Q}{\partial z_k} \right\rangle. \quad (11.14)$$

Пользуясь формулой (11.11) и независимостью $\mathcal{H}'(z')$ от $z_1, z_2, \dots, z_r$, имеем

$$\frac{\partial Q}{\partial z_k} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_k}.$$

Тогда средняя энергия, приходящаяся на r выбранных нами фазовых координат, будет иметь вид

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{m} \left\langle \sum_{k=1}^r z_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_k} \right\rangle = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^r \langle z_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z_k} \rangle.$$

Воспользовавшись доказанной в начале параграфа теоремой, окончательно получим

$$\langle Q \rangle = krT/m,$$

откуда легко найти среднюю энергию, приходящуюся на одну фазовую координату (из r нами выделенных):

$$\frac{\langle Q \rangle}{r} = \frac{kT}{m}. \quad (11.15)$$

Напомним, что здесь m — степень однородной формы Q . В частном случае, если форма линейная, то на одну степень свободы приходится средняя энергия kT , если квадратичная — $1/2 kT$, третьей степени — $1/3 kT$ и т. д.

Рассмотрим несколько примеров.

1. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну из компонент скорости движения частицы, равна

$$\frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m_0} = \left\langle \frac{m_0 v_x^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} kT,$$

так как в гамильтониан системы импульс входит квадратично.

Полная энергия поступательного движения частицы равна

$$\left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m_0} \right\rangle = \frac{3}{2} kT,$$

поскольку учитываются три квадратичные степени свободы, на каждую из которых приходится средняя энергия $\frac{1}{2}kT$. Эти равенства совпадают с полученными ранее (см. (10.10)).

2. Рассмотрим идеальный газ в поле силы тяжести. Направим координату x вертикально вверх. Тогда потенциальная энергия частицы равна

$$\Pi(x) = mgx.$$

Координата x входит в гамильтониан системы линейно, а следовательно,

$$\langle \Pi(x) \rangle = kT.$$

Этот результат можно получить также, используя распределение Больцмана.

ГЛАВА 4

Явления переноса. Длина свободного пробега

§ 12. Длина свободного пробега

В данном параграфе мы вернемся к изучению разреженного газа. Напомним, что в таком газе взаимодействие между молекулами кратковременно. Большую часть времени молекулы летят прямолинейно и равномерно. Рассмотрим одну молекулу. Сначала она летит равномерно, затем следует энергичное столкновение, молекулы разлетаются и опять длительное время двигаются прямолинейно и равномерно. Для идеального газа мы, таким образом, можем записать

$$\tau_{вз} \ll \tau_{рав}, \quad (12.1)$$

где $\tau_{вз}$ — время взаимодействия, а $\tau_{рав}$ — время равномерного прямолинейного движения. В этом параграфе мы займемся оценкой $\tau_{рав}$. Для оценки этого времени большое значение имеет вид потенциала взаимодействия между двумя молекулами, который был подробно рассмотрен в § 3.

Если мы выберем в качестве потенциала взаимодействия $\Phi(r)$ функцию, показанную на рис. 3, а, то нам трудно будет ответить на вопрос, где начинается взаимодействие между молекулами и где кончается. Поэтому мы несколько упростим задачу. Будем считать молекулы абсолютно жесткими шариками радиуса r_0 . Для такой модели молекул потенциал взаимодействия имеет вид, показанный на рис. 13. При расстоянии между молекулами, большем σ (здесь $\sigma = 2r_0$), молекулы не взаимодействуют: $d\Phi(r)/dr = 0$. Если же молекулы подходят на расстояние σ , то сила взаимодействия бесконечна. Конечно, реальности соответствует потенциал взаимодействия, показанный на рис. 3, а. Но потенциал на рис. 13 является удобной моделью.

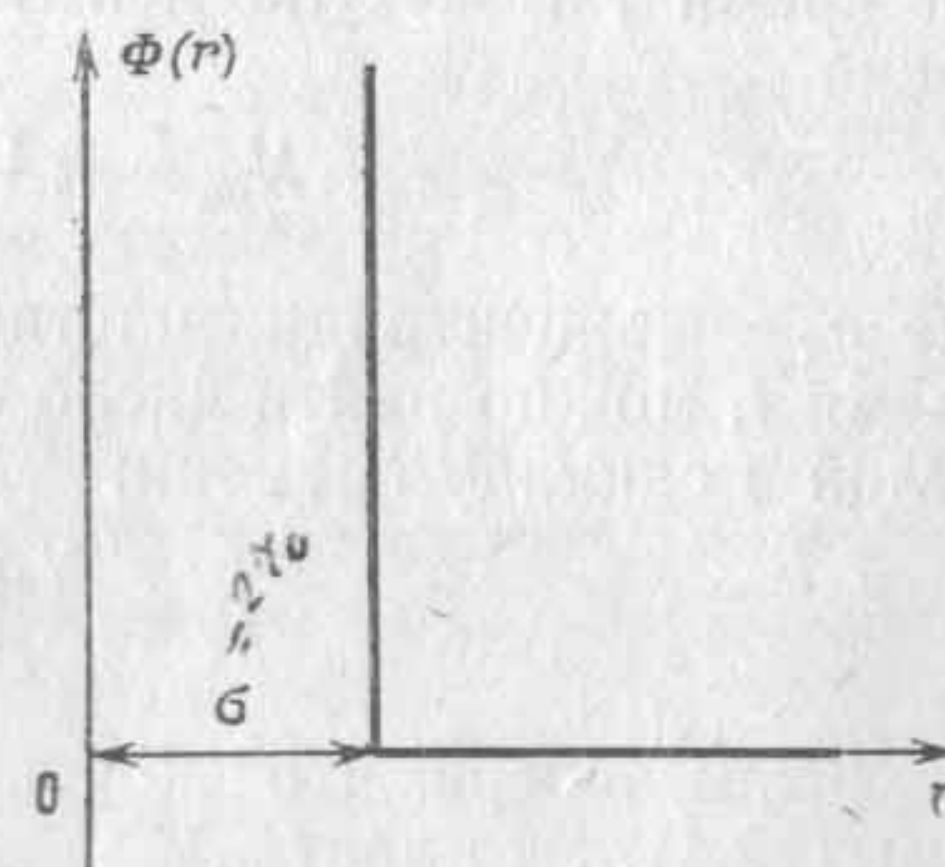


Рис. 13

Нас будет интересовать число соударений, которое испытывает молекула газа за время t . Для начала мы несколько упростим задачу. Предположим, что все молекулы, кроме той, столкновениями которой мы интересуемся, покоятся.

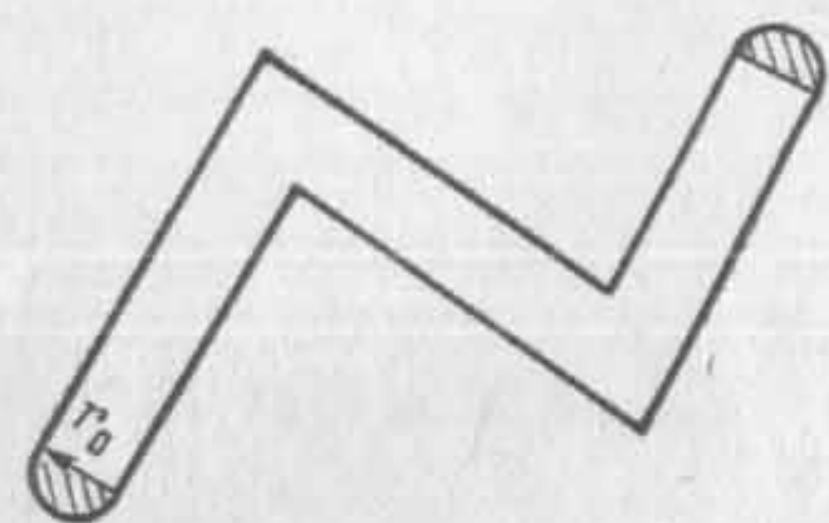


Рис. 14

имеют радиус, равный нулю. Двигающаяся молекула имеет радиус $\sigma = 2r_0$. Тогда число столкновений данной молекулы с другими будет таким же, как и в случае, когда все молекулы имеют радиус r_0 .

Со сколькими молекулами столкнется данная молекула за время t , если она движется со скоростью v прямолинейно? В течение времени t она пройдет путь $l_t = vt$. Таким образом, за время движения она захватит цилиндр объемом

$$V_{\text{цил}} = \pi \sigma^2 vt. \quad (12.2)$$

На самом деле молекула движется по ломаной линии, как показано на рис. 14. В выражении (12.2) не учтен также объем полусфер радиуса r_0 , заштрихованных на рис. 14. Не трудно оценить, что объем полусфер и различие объемов цилиндров, построенных на прямой и ломаной линиях движения, имеют величину порядка σ^3 (при $t \sim \tau_{\text{св}}$). Так как σ^3 мало по сравнению с vt , то этой величиной можно пренебречь. За время t молекула испытает соударения, число которых равно

$$N_{\text{уд}} = n_0 V_{\text{цил}} = \pi n_0 \sigma^2 vt, \quad (12.3)$$

где n_0 — концентрация частиц. Поделив выражение (12.3) на время t , можно найти число соударений, испытываемых молекулой в единицу времени:

$$\nu = \frac{N_{\text{уд}}}{t} = \pi n_0 \sigma^2 v. \quad (12.4)$$

Учтем теперь, что скорость молекулы v случайна. Усредним (12.4). Это дает

$$\langle \nu \rangle = \pi n_0 \sigma^2 \langle v \rangle, \quad (12.5)$$

где $u = \langle v \rangle$ — средний модуль скорости, определяемый формулой (10.17).

Формула (12.5) получена нами в предположении, что все молекулы, кроме одной, остаются неподвижными. Если же учесть, что все молекулы движутся, то в (12.5) следует среднюю скорость u заменить на среднюю относительную скорость $u_{\text{отн}} = \langle |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \rangle$, где $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ — скорости двух сталкивающихся

частиц. Тогда среднее число соударений одной молекулы идеального газа будет равно

$$\langle \nu \rangle = \pi n_0 \sigma^2 u_{\text{отн}}. \quad (12.6)$$

Рассчитаем сначала среднюю квадратичную относительную скорость двух молекул. Имеем

$$c_{\text{отн}}^2 = \langle \vec{v}_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2 \rangle = \langle \vec{v}_1^2 \rangle + \langle \vec{v}_2^2 \rangle - 2 \langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle.$$

Так как скорости $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ независимы, то $\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = \langle \vec{v}_1 \rangle \langle \vec{v}_2 \rangle$ (см. (4.20)). Но $\langle \vec{v}_i \rangle = 0$, следовательно, последнее слагаемое обратится в нуль, и мы получим

$$c_{\text{отн}}^2 = \langle \vec{v}_{\text{отн}}^2 \rangle = 2 \langle \vec{v}^2 \rangle = 2c^2,$$

где c — средняя квадратичная скорость.

Таким образом, среднеквадратичная относительная скорость $c_{\text{отн}} = (\langle \vec{v}_{\text{отн}}^2 \rangle)^{1/2}$ в $\sqrt{2}$ раз больше, чем обычная среднеквадратичная скорость c . Нетрудно показать, что средний модуль относительной скорости $u_{\text{отн}} = \langle |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \rangle$ также в $\sqrt{2}$ раз больше, чем обычный средний модуль u , т. е.

$$u_{\text{отн}} = \sqrt{2}u. \quad (12.7)$$

Относительная скорость $\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ является трехкомпонентным гауссовым случайным вектором, как и $\vec{v}_1$, и для него среднеквадратичная $c_{\text{отн}}$ и средняя $u_{\text{отн}}$ скорости связаны между собой тем же самым соотношением

$$u_{\text{отн}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} c_{\text{отн}}, \quad (12.8)$$

что и u с c (см. (10.17), (10.18)). Из равенства $c_{\text{отн}} = \sqrt{2}c$ и (12.8) вытекает (12.7). Итак, подставляя (12.7) в (12.6), получаем окончательно

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0 u,$$

где u определяется прежней формулой (10.17).

Среднее время между соударениями равно

$$\tau = \langle \nu \rangle^{-1} = (\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0 u)^{-1}. \quad (12.9)$$

Умножая это время на среднюю скорость молекулы u , получим длину свободного пробега молекулы — среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными соударениями:

$$\lambda = u\tau = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n_0}. \quad (12.10)$$

Итак, для выбранной нами модели потенциала взаимодействия между молекулами газа мы получили выражение, определяющее длину свободного пробега одной молекулы, не зависящее от температуры при фиксированной плотности газа.

§ 13. Явление диффузии. Расчет коэффициента диффузии

Рассмотрим некоторый газ, давление и температура которого во всех точках постоянны. Таким образом, конвективное движение отсутствует. Пусть в газе имеются примеси, которые

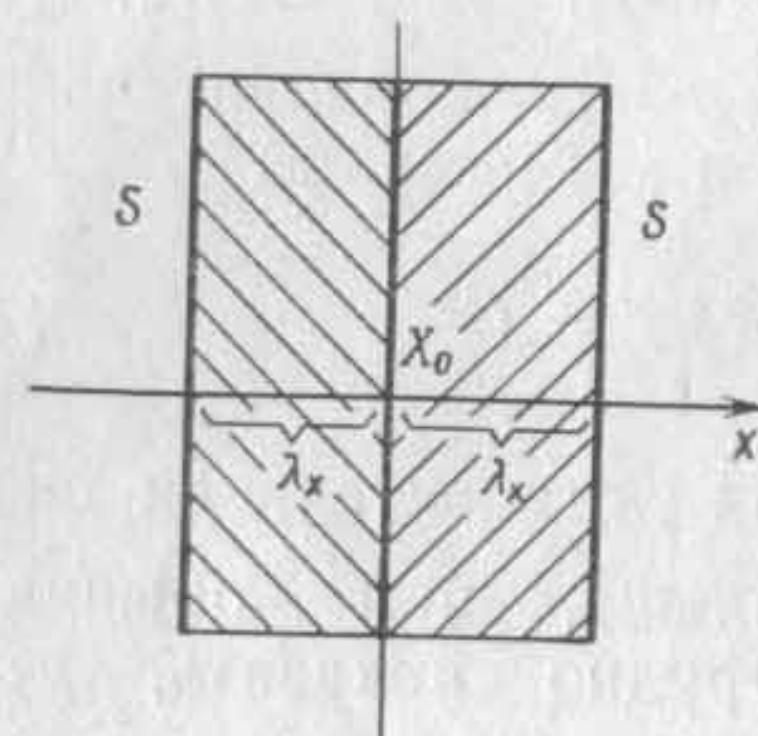


Рис. 15

распределены по объему неравномерно, иными словами имеется градиент концентрации примеси.

Пусть n — число частиц примеси в единице объема и пусть оно зависит только от координаты x : $n = n(x)$. Рассмотрим некоторую воображаемую стенку в нашем газе, расположенную перпендикулярно оси Ox : $x = x_0$. Число молекул примеси в единице объема справа и слева от стенки (при конечном расстоянии от стенки) будет различным, хотя общее число мо-

лекул обоих сортов и давление будут одними и теми же справа и слева.

Используя распределение Гаусса (10.9), легко найти средний модуль проекции скорости частиц на выбранную нами ось Ox :

$$u_x = \langle |v_x| \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |v_x| w(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_0}}. \quad (13.1)$$

Тогда длина свободного пробега частиц примеси вдоль оси Ox будет равна

$$\lambda_x = u_x \tau, \quad (13.2)$$

где τ — время между двумя последовательными столкновениями, даваемое формулой (12.9).

Проведем справа и слева от выбранной нами в газе стенки еще две, ей параллельные и отстающие от нее на расстояние λ_x вправо и влево (рис. 15), и выделим на всех плоскостях области площади S , как показано на рисунке.

Подсчитаем, какое число частиц из заштрихованных на рис. 15 объемов пересекут стенку слева направо и справа налево за время τ . Предполагая, что все молекулы имеют одинаковую проекцию скорости на ось Ox , равную среднему модулю проекции u_x , мы найдем, что до стенки долетит полови-

на всех молекул, находящихся в каждом из объемов, так как половина молекул летит к стенке, а вторая — от нее.

Число молекул, летящих к стенке справа налево, N_1 , равно половине частиц, находящихся в правом объеме. Но концентрация частиц справа меняется вдоль координаты x , поэтому мы при подсчете полного числа частиц будем пользоваться концентрацией частиц в средних точках правого объема, имеющих координату $x = x_0 + \lambda_x/2$:

$$N_1 = \frac{1}{2} \lambda_x S n \left(x_0 + \frac{\lambda_x}{2} \right). \quad (13.3)$$

Такое число молекул пересечет стенку за время τ справа налево.

Аналогично, число частиц, пролетевших за время τ слева направо, равно

$$N_2 = \frac{1}{2} \lambda_x S n \left(x_0 - \frac{\lambda_x}{2} \right).$$

Общее число частиц, пересекающих стенку, равно

$$\Delta N = N_2 - N_1 = -\frac{1}{2} S \lambda_x \left[n \left(x_0 + \frac{\lambda_x}{2} \right) - n \left(x_0 - \frac{\lambda_x}{2} \right) \right].$$

Раскладывая в ряд Тейлора и удерживая только линейные члены, получим

$$\Delta N = -\frac{1}{2} S \lambda_x^2 \frac{\partial n}{\partial x} (x_0). \quad (13.4)$$

Поток молекул через единичную площадку в единицу времени можно найти, поделив (13.4) на $S\tau$:

$$J = \frac{\Delta N}{S\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \frac{\partial n}{\partial x} (x_0). \quad (13.5)$$

Это соотношение характеризует явление диффузии.

Введем коэффициент диффузии D формулой

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} (x_0). \quad (13.6)$$

Сравнивая (13.5) с (13.6), получим

$$D = \frac{\lambda_x^2}{2\tau}. \quad (13.7)$$

Напишем теперь два очевидных равенства

$$\lambda = u\tau, \quad \lambda_x = u_x \tau.$$

Поделив одно на другое, найдем

$$\lambda_x = \lambda \frac{u_x}{u}. \quad (13.8)$$

Подставляя (13.8) в (13.7), получим

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} \left(\frac{u_x}{u} \right)^2 = \frac{1}{2} \lambda u \left(\frac{u_x}{u} \right)^2. \quad (13.9)$$

Напомним, что u определяется формулой (10.17), а u_x — формулой (13.1), откуда находим

$$\left(\frac{u_x}{u} \right)^2 = \frac{2kT}{\pi m_0} \frac{\pi m_0}{8kT} = \frac{1}{4}.$$

Подставляя в (13.9) это равенство, а также вместо u и λ значения (10.17) и (12.10), получаем

$$D = \frac{1}{8V} \frac{1}{2\pi\sigma^2 n_0} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (13.10)$$

Здесь n_0 — полное число частиц в единице объема. Для простоты предполагается, что молекулы примеси имеют те же размеры (σ — диаметр молекулы) и ту же массу m_0 , что и остальные молекулы. Иначе формула (13.10) усложнится. Проведенный подсчет не является строгим. Строгий вывод коэффициента диффузии дается в статистической физике на основании уравнения Больцмана и выходит за рамки нашего курса.

Выберем в веществе две параллельные стенки площади S , расположенные при $x = x_1$ и $x = x_1 + \Delta x$. Применим к получающемуся объему закон сохранения числа частиц

$$\frac{d}{dt} (n(x_1) S \Delta x) = -SJ(x_1 + \Delta x) + SJ(x_1). \quad (13.11)$$

Здесь слева — скорость изменения числа частиц в не изменяющемся со временем объеме V , а справа — поток частиц через поверхность, окружающую этот объем. Поток частиц $J(x)$ зависит от координаты x , так как по остальным координатам поток частиц отсутствует. Разложим $J(x_1 + \Delta x)$ в ряд Тейлора и оставим лишь линейные члены разложения

$$\frac{d}{dt} (S \Delta x n(x_1)) = - \frac{\partial J}{\partial x} (x_1) S \Delta x. \quad (13.12)$$

Учитывая, что поверхность S неподвижна, мы можем вынести $S \Delta x$ за знак производной и заменить d/dt на $\partial/\partial t$; сокращая далее на $S \Delta x$, получим

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}.$$

Мы получили уравнение непрерывности, или уравнение сохранения числа частиц для случая, когда концентрация частиц примеси в пространстве зависит лишь от одной координаты.

Подставляя вместо потока J его выражение (13.6), получим

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (13.13)$$

Это уравнение называется уравнением диффузии.

Зададим начальные условия в виде

$$n(x, 0) = C_0 \delta(x - x_0). \quad (13.14)$$

Формула (13.14) означает, что в начальный момент все частицы сконцентрированы на плоскости $x = x_0$. Физический смысл константы C_0 такой: это число частиц, приходящееся



Рис. 16

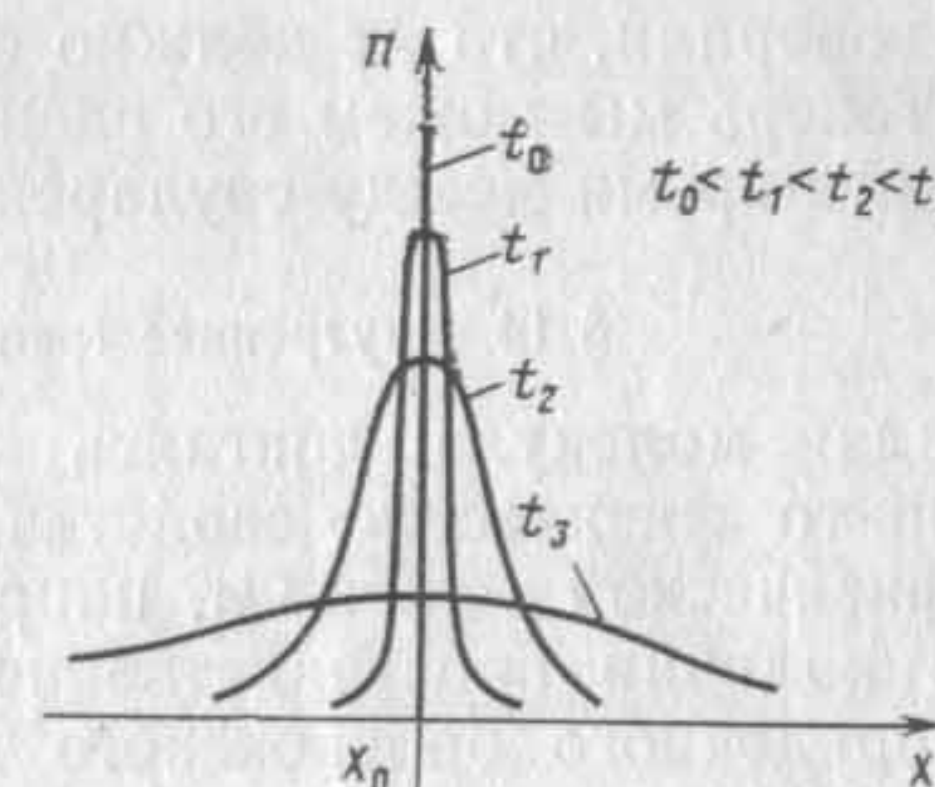


Рис. 17

на единицу поверхности плоскости, проведенной через точку x_0 (рис. 16).

Начальным условиям (13.14) удовлетворяет решение

$$n(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}. \quad (13.15)$$

Нетрудно убедиться подстановкой, что (13.15) — решение уравнения (13.13).

Зависимость (13.15) показана на рис. 17. Мы видим, что сначала примесь сконцентрирована около плоскости $x = x_0$, затем она постепенно «расплывается» по всему пространству, однако максимум в любой момент времени остается в плоскости $x = x_0$, а полное число частиц примеси в бесконечном столбе с единичной площадью основания и образующей вдоль оси Ox остается постоянным и равным C_0 . Разделив (13.15) на C_0 , мы получим плотность распределения вероятности того, что частица примеси в момент t находится на плоскости $x = \text{const}$:

$$w(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}. \quad (13.16)$$

Мы получили распределение Гаусса (4.10). Если в момент $t=0$ частица примеси находилась в точке x_0 , то за время t она в среднем сместится на расстояние, определяемое выражением

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = 2Dt, \quad (13.17)$$

которое вытекает из (13.16).

Явление блуждания частицы примеси родственно блужданию броуновской частицы, поэтому формула (13.17) совпадает с формулой (2.6) из § 2.

$$D = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{2\Delta t}. \quad (13.18)$$

Мы говорили, что Δt должно быть больше некоторого времени. Теперь мы можем его оценить; для случая молекул — это среднее время между соударениями τ .

§ 14. Внутреннее трение и теплопроводность

Каждая молекула, двигаясь в веществе, несет «с собой» какие-то физические свойства, некоторое количество какой-то физической величины, например импульс, энергию и т. п. При наличии пространственной неоднородности вследствие беспорядочного броуновского движения возникают упорядоченные потоки импульса, энергии, т. е. происходит перенос указанных свойств молекулами.

Пусть $k_1(x)$ — количество некоторого физического свойства у каждой молекулы вблизи плоскости $x = \text{const}$, а K — суммарное количество этого свойства всей массы газа, который содержит N молекул. Рассмотрим плотность данного свойства $k(x) = k_1(x)n(x)$, т. е. количество данного свойства в единице объема (здесь $n(x)$ — число молекул в единице объема). В § 13 мы показали, что в единицу времени через единицу площади переносится справа налево число молекул (см. (13.3))

$$\frac{N_1}{S\tau} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x n \left(x_0 + \frac{\lambda_x}{2} \right)}{\tau}, \quad (14.1)$$

а слева направо

$$\frac{N_2}{S\tau} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x n \left(x_0 - \frac{\lambda_x}{2} \right)}{\tau}. \quad (14.2)$$

Эти молекулы переносят с собой свойство k_1 . Умножив (14.1) на $k_1(x_0 + \lambda_x/2)$, получим, что справа налево было перенесено следующее количество свойства:

$$\frac{K_1}{S\tau} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x k \left(x_0 + \frac{\lambda_x}{2} \right)}{\tau}. \quad (14.3)$$

Аналогично, умножив (14.2) на $k_1(x_0 - \lambda_x/2)$, получим количество свойства K_2 , перенесенное через единицу площади слева направо:

$$\frac{K_2}{S\tau} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x k \left(x_0 - \frac{\lambda_x}{2} \right)}{\tau}. \quad (14.4)$$

Взяв разность (14.3) и (14.4), находим итоговое количество свойства, перенесенное через единицу площади стенки:

$$\frac{\Delta K}{S\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \frac{\partial k}{\partial x}. \quad (14.5)$$

Это общая формула, куда вместо k может быть подставлена любая физическая величина. Разберем несколько частных случаев применения формулы (14.5). В дальнейшем мы будем предполагать, что никакой примеси нет, т. е. что молекулы примеси совпадают с «фооновыми» молекулами, и отождествим n и n_0 . При этом будем также предполагать, что n от x не зависит, а от x зависит лишь k_1 .

1. Явление внутреннего трения. Пусть в некоторой среде (жидкость или газ) находятся две параллельные стенки. Нормаль к ним направим вдоль оси Ox (рис. 18). Эти стенки движутся вдоль оси y в разных направлениях, увлекая за собой среду. Мы имеем неравновесную, но стационарную картину. Неравновесность заключается в том, что средняя скорость молекул среды $\bar{v}$ (т. е. макроскопическая скорость потока) неодинакова в разных ее точках. Будем предполагать, что поток является ламинарным и поле скоростей стационарным, не изменяющимся со временем.

Для простоты рассмотрим случай, когда составляющая скорости v_y в направлении y зависит только от x , т. е. $v_y = v_y(x)$. Профиль скорости показан на рис. 18.

Проведем в нашей среде воображаемую стенку, перпендикулярную оси Ox . Ее будут пересекать молекулы среды справа налево и слева направо. Суммарный поток молекул равен нулю в силу стационарности.

В качестве физического свойства, переносимого молекулами среды, рассмотрим среднюю проекцию количества движения (импульса) молекулы на ось Oy . Тогда $k_1(x) = m_0 v_y(x)$,

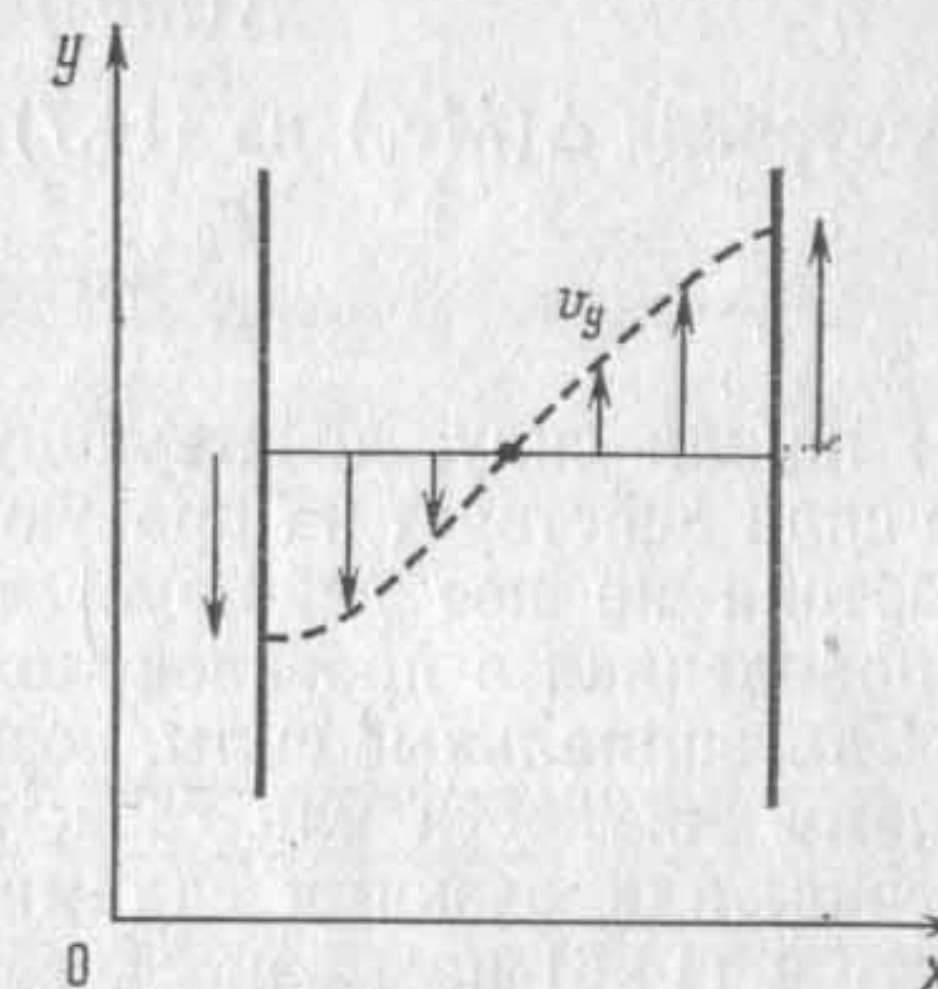


Рис. 18

где m_0 — масса молекулы. Далее $K = m_0 v_y(x) N = M v_y$ — количество движения вдоль оси y для некоторой массы газа. Кроме того $k(x) = m_0 v_y(x) n = \rho v_y(x)$ — количество движения единицы объема вещества, где $\rho = m_0 n$ — плотность среды.

Из выражения (14.5) имеем

$$\frac{\Delta K}{S\tau} = \frac{\Delta(Mv_y)}{S\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \rho \frac{\partial v_y}{\partial x}. \quad (14.6)$$

Здесь $\Delta(Mv_y)$ — итоговое изменение y -компоненты количества движения левой массы газа.

Из механики мы знаем, что если меняется y -проекция количества движения некоторой массы, то это означает, что на массу действует сила, имеющая ненулевую y -компоненту. По второму закону Ньютона имеем

$$\Delta(Mv_y) = F_y \tau. \quad (14.7)$$

Подставляя $\Delta(Mv_y)$ из (14.7) в (14.6), получим

$$\frac{F_y}{S} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \rho \frac{\partial v_y}{\partial x}. \quad (14.8)$$

Мы нашли силу, действующую на левую часть газа. Какая же сила действует на правую часть газа? По третьему закону Ньютона на нее действует такая же сила по величине, но направленная в противоположную сторону.

Тангенциальные силы, возникающие междудвигающимися слоями жидкости или газа, называют силами внутреннего трения, или вязкими силами. Коэффициент пропорциональности в (14.8) называют коэффициентом вязкости:

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \rho. \quad (14.9)$$

Заметим, что (14.8) определяет внутреннее трение ламинарного течения, т. е. течения без завихрений.

2. Теплопроводность. Пусть есть среда, температура в каждой точке которой непостоянна вдоль координаты x : $T = T(x)$. Рассмотрим произвольную площадку в среде, перпендикулярную оси Ox . Как и в предыдущем примере, эту площадку будут пересекать справа налево и слева направо молекулы среды. Роль физического свойства k , переносимого молекулами, в данном случае играет средняя кинетическая энергия. Тогда $\Delta K = \Delta Q$ — количество тепла, переносимое молекулами, $k(x)$ — плотность тепловой энергии. Для выбранного нами свойства формула (14.5) примет вид

$$\frac{\Delta Q}{S\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \frac{\partial k}{\partial x} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} \frac{\partial k}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (14.10)$$

$\partial k / \partial T$ — это количество тепла, которое следует сообщить

единице объема нашего вещества, чтобы нагреть его на один градус (см. (18.6)), поэтому

$$\frac{\partial k}{\partial T} = c_v \rho,$$

где c_v — удельная теплоемкость, т. е. теплоемкость единицы массы вещества, а ρ — его плотность.

Подставляя выражение для $\partial k / \partial T$ в (14.10), получим

$$\frac{\Delta Q}{S\tau} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} c_v \rho \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (14.11)$$

Мы видим, что наличие градиента T приводит к потоку тепловой энергии. Знак минус означает, что тепло переходит от более нагретых точек к холодным.

Коэффициент пропорциональности в (14.11) называют коэффициентом теплопроводности κ :

$$\kappa = \frac{1}{2} \frac{\lambda_x^2}{\tau} c_v \rho. \quad (14.12)$$

Подставляя вместо λ_x и τ их значения, окончательно получим

$$\kappa = \frac{1}{8} \lambda c_v \rho = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \frac{c_v \rho}{\sqrt{2\pi\sigma^2 n_0}}.$$

ГЛАВА 5

Первый закон термодинамики

До сих пор мы рассматривали некоторые молекулярно-кинетические представления и функции распределения. В данной главе мы впервые подходим к термодинамике. Термодинамика оперирует определяемыми ниже термодинамическими параметрами, исследует связи между ними и закономерности, которым они подчиняются. Мы будем формулировать термодинамику не чисто феноменологически, как она развивалась исторически, а основываясь на уже введенных ранее статистических представлениях и формуле Гиббса.

§ 15. Внутренние и внешние термодинамические параметры. Сопряженные параметры

Вместо большого числа динамических переменных в термодинамике рассматривают сравнительно небольшое число термодинамических параметров, таких как V, p, T , характеризующих систему.

Внутренними термодинамическими параметрами называют любые функции динамических переменных $z = \{q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n\}$:

$$B_i(z), \quad i = 1, 2, \dots, r, \quad (15.1)$$

или их средние значения, однако на практике пользуются лишь некоторыми функциями, удобными в приложениях.

Приведем несколько примеров.

Пример 1. Пусть в цилиндре под поршнем находится газ. Поршень может свободно, без трения, двигаться вдоль цилиндра. На него действует внешнее давление. Цилиндр находится в контакте с термостатом, т. е. с телом с большой теплоемкостью (большой по сравнению с теплоемкостью цилиндра с газом, имеющим температуру T). В качестве термостата для цилиндра может выступать, например, тающий лед в достаточном количестве. На поршень действуют толчки молекул газа сверху и снизу, т. е. сила, действующая на поршень, будет флуктуировать, а следовательно, будет флук-

туировать положение поршня и объем $V = Sx$, где S — площадь поперечного сечения поршня, а x — координата поршня. Можно ли назвать объем газа под поршнем в нашей задаче внутренним термодинамическим параметром? Да, можно. В нашем случае фазовое пространство содержит кроме координат и импульсов всех молекул газа еще и координату x и импульс p поршня. Поэтому объем $V = Sx$ есть частный случай функции фазовых переменных.

Пример 2. Рассмотрим вещество, каждую молекулу которого можно представить в виде диполя,

т. е. молекула представляется в виде стержня длины l , на концах которого расположены равные по величине и противоположные по знаку заряды $\pm q$ (рис. 19). Направляя вектор l вдоль стержня от положительного заряда к отрицательному, запишем дипольный момент i -й молекулы:

$$\vec{p}_i = q\vec{l}_i.$$

Суммарный дипольный момент N молекул

$$\vec{p}_s = \sum_{i=1}^N q\vec{l}_i. \quad (15.2)$$

Будет ли суммарный дипольный момент внутренним термодинамическим параметром? Да, будет. В выражение (15.2) входят векторы $\vec{l}_i$, а они, в свою очередь, зависят от углов поворота каждой молекулы, которые являются координатами фазового пространства. Мы получили, что $\vec{p}_s$ есть функция фазовых переменных, а следовательно, она является внутренним термодинамическим параметром.

Пример 3. Полный гамильтониан системы также является термодинамическим параметром, так как он зависит от динамических переменных.

Мы привели примеры случайных внутренних термодинамических параметров. Кроме них можно рассматривать средние внутренние термодинамические параметры

$$\langle B_i(z) \rangle. \quad (15.3)$$

Так, в первом примере средний объем V будет внутренним термодинамическим параметром, во втором — средний дипольный момент $\langle \vec{p}_s \rangle$. Наконец, в третьем примере $\langle \mathcal{H} \rangle = U$ также является внутренним термодинамическим параметром, U называют внутренней энергией системы.

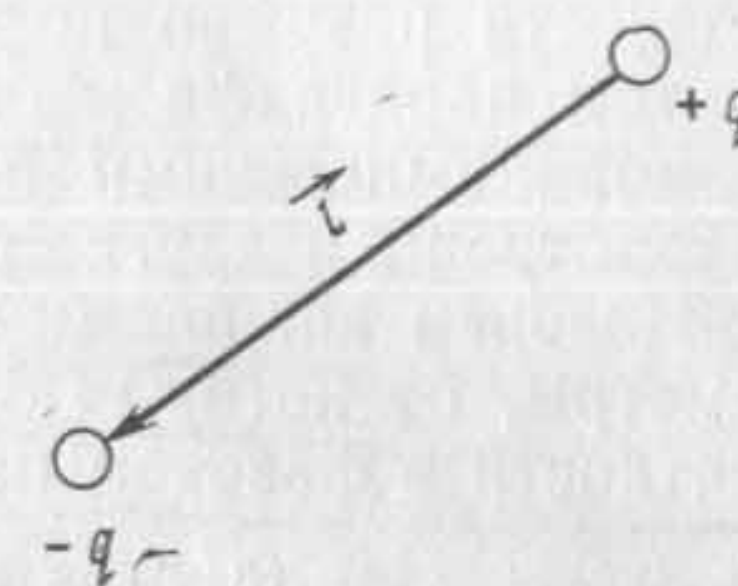


Рис. 19

Когда мы говорим о внутренних термодинамических параметрах, мы подразумеваем, что их не очень много. Следовательно, к определению (15.1), мы могли бы в качестве B_i взять внутренние динамические переменные z_i . Но такой выбор не дает возможности разумно подойти к решению практических задач. В этом параграфе мы познакомимся с тремя внутренними термодинамическими параметрами. В дальнейшем будут рассмотрены и другие примеры.

Назовем внешними термодинамическими параметрами параметры, от которых зависит равновесное распределение вероятности в фазовом пространстве:

$$w(z) = w(z, a_1, a_2, \dots, a_r). \quad (15.4)$$

Возьмем в качестве равновесного распределения Гиббса

$$w(z) = C e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a_1, \dots, a_r)}{kT}}. \quad (15.5)$$

Здесь и далее мы обозначили $a_1 = T$.

Дадим еще одно определение внешних термодинамических параметров. Назовем внешними термодинамическими параметрами параметры $a_2, a_3, \dots, a_r$, от которых зависит гамильтониан системы:

$$\mathcal{H}(z, a_2, a_3, \dots, a_r). \quad (15.6)$$

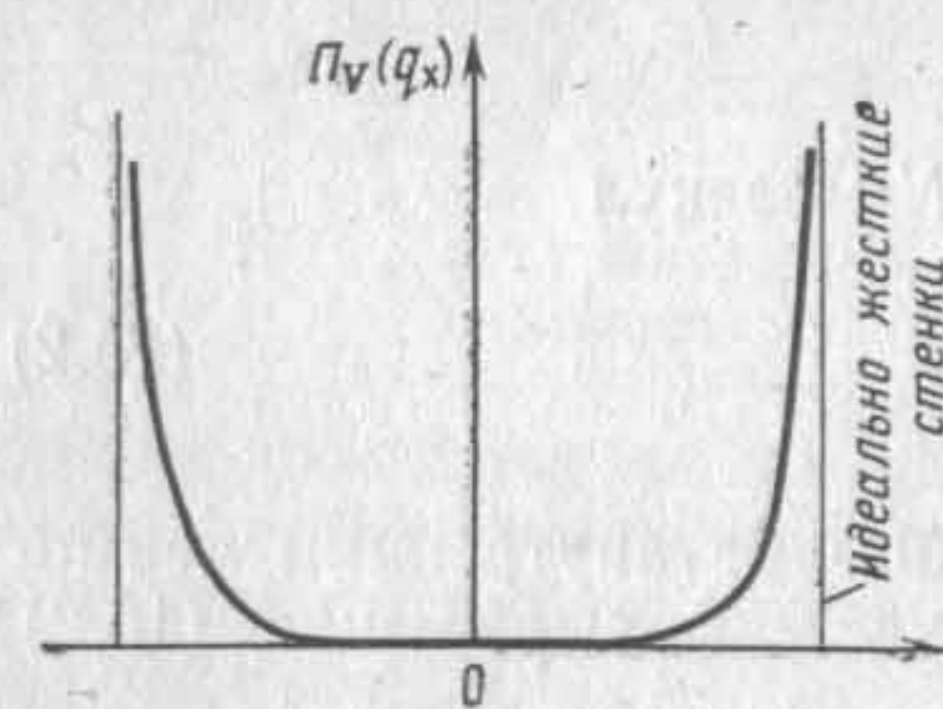


Рис. 20

Мы видим, что внешние параметры, определяемые выражением (15.5), $T, a_2, a_3, \dots, a_r$, отличаются от внешних параметров, определяемых выражением (15.6), $a_2, a_3, \dots, a_r$, только одним параметром — температурой T . Мы видим, что первое определение более общее.

Приведем несколько примеров.

Пример 1. Рассмотрим опять газ в цилиндре под поршнем, но поршень закрепим. В этом случае объем газа будет внешним термодинамическим параметром. Действительно, запишем гамильтониан системы

$$\mathcal{H}(z) = \mathcal{H}_0(\vec{p}) + \sum_{i < j} \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) + \sum_{i=1}^N \Pi_V(\vec{q}_i). \quad (15.7)$$

Первое слагаемое в (15.7) — это кинетическая энергия, второе — потенциальная энергия взаимодействия между частицами газа, рассмотренная нами в § 3, третье — потенциальная энергия взаимодействия газа со стенками сосуда. На рис. 20 представлен потенциал взаимодействия молекулы с

стенкой. Мы видим, что там, где $\Pi_V = \text{const}$, сила, действующая со стороны стенки на молекулу, $F = -\frac{\partial \Pi_V}{\partial q_x}$ равна нулю.

При приближении к стенке молекула начинает испытывать силу, возвращающую ее в объем. Если стенки сосуда предполагать все более жесткими, то крутизну функции $\Pi_V(q_x)$ около стенок нужно делать все большей, и, наконец, для идеально жестких стенок крутизна обратится в бесконечность, так что в этом случае функцию $\Pi_V(\vec{q})$ можно представить в виде

$$\Pi_V(\vec{q}) = \begin{cases} 0 & \text{при } \vec{q} \in V, \\ \infty & \text{при } \vec{q} \notin V. \end{cases} \quad (15.8)$$

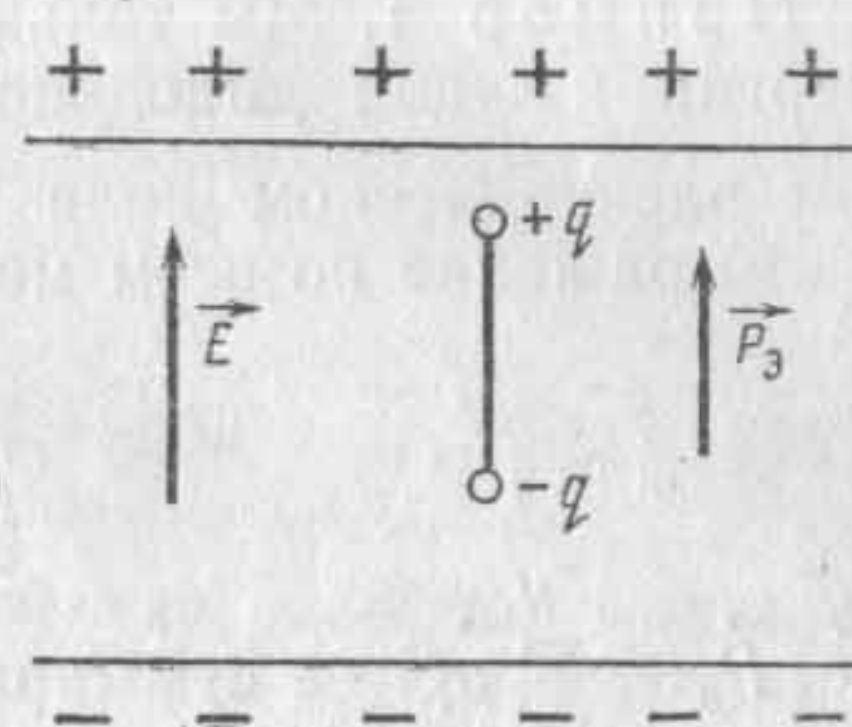


Рис. 21

Мы видим, что $\Pi_V(\vec{q})$, а следовательно и гамильтониан (15.7), зависит от V как от параметра.

Итак, как мы показали, в данном примере объем V является внешним термодинамическим параметром.

Пример 2. Рассмотрим молекулы с дипольным моментом $\vec{p}_i$ и поместим их во внешнее однородное электрическое поле напряженности $\vec{E}$. Во внешнем поле каждая молекула имеет потенциальную энергию $W_i = \vec{p}_i \cdot \vec{E}$. Покажем, почему энергия выражается таким образом. Изменение энергии равно работе электростатического поля по разделению зарядов, составляющих диполь (рис. 21):

$$dW_i = \vec{F} d\vec{l}_i = -q \vec{E} d\vec{l}_i,$$

или, интегрируя,

$$W_i = - \int dW_i = -q \int_0^{l_i} \vec{E} d\vec{l}_i.$$

Так как $\vec{E} = \text{const}$, то его можно вынести за знак интеграла; получим

$$W_i = -q \vec{E} \int_0^{l_i} d\vec{l}_i = -q \vec{E} l_i = -\vec{p}_i \cdot \vec{E}.$$

Знак минус в этой формуле говорит о том, что случай, когда $\vec{E}$ и $\vec{p}_i$ направлены в одну сторону, соответствует «потенциальной яме», устойчивому состоянию.

Потенциальная энергия каждой молекулы войдет в гамильтониан системы, а, следовательно, напряженность электрического поля $\vec{E}$ является внешним термодинамическим параметром.

Термодинамические параметры A и a называют сопряженными, если их произведение имеет смысл энергии (или работы), т. е. Aa , или AdA , или adA имеют смысл энергии.

Пример 1. Мы только что показали, что потенциальная энергия каждой дипольной молекулы во внешнем однородном электрическом поле равна $W_i = -\vec{p}_i \vec{E}$. Просуммируем это выражение по всем молекулам, получим

$$W = - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \vec{E} = - \vec{E} \vec{P}_s,$$

где $\vec{P}_s = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i$ — суммарный дипольный момент.

Как мы показали, $\vec{E}$ — это внешний термодинамический параметр, а $\vec{P}_s$ — внутренний термодинамический параметр, их произведение имеет смысл энергии, следовательно, они являются сопряженными термодинамическими параметрами.

Пример 2. Произведение $p dV$, где V — объем, а p — давление, как мы увидим в дальнейшем, имеет смысл работы, следовательно, V и p — сопряженные термодинамические параметры.

§ 16. Внутренняя энергия идеального газа и его теплоемкость

Как мы уже говорили, внутренняя энергия U определяется как средний гамильтониан системы, т. е. средняя энергия системы

$$U = \langle \mathcal{H}(z) \rangle. \quad (16.1)$$

Гамильтониан системы из N частиц имеет вид (15.7). В случае идеального газа мы пренебрегаем взаимодействием между молекулами, поэтому $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \equiv 0$, а функция $\Pi_V(\vec{q}_i)$ имеет вид (15.8). Покажем, что при усреднении третье слагаемое в (15.7) дает ноль. Аппроксимируем $\Pi_V(\vec{q}_i)$ около стенки зависимостью $\Pi_V(q) \approx Cq^m$, где m велико. Тогда по теореме о распределении энергии по степеням свободы, т. е. по формуле (11.15), найдем

$$\langle \Pi_V(q) \rangle = \frac{kT}{m}.$$

Для абсолютно жестких стенок $m \rightarrow \infty$, поэтому $\langle \Pi_V(q) \rangle \rightarrow 0$.

Итак, для идеального газа внутренняя энергия равна средней кинетической энергии молекул газа, которая для одноатомного газа имеет вид

$$U = \langle \mathcal{H}_0 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} \right\rangle. \quad (16.2)$$

Вспомнивая опять теорему о распределении энергии по квадратичным фазовым координатам (11.10), для одноатомной молекулы получим

$$U = \frac{3}{2} kTN = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} N_0 kT = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (16.3)$$

Рассмотрим теперь двухатомный газ, каждая молекула которого представляет собой гантелю: две массы, связанные между собой абсолютно жестким стержнем. Найдем среднюю кинетическую энергию такой молекулы. Рассматривая каждую молекулу как абсолютно жесткое твердое тело, находим, что кинетическая энергия каждой молекулы складывается из кинетической энергии поступательного движения и кинетической энергии вращения молекулы вокруг двух осей инерции молекулы (момент инерции молекулы вокруг оси, совпадающей со стержнем, равен нулю). Поэтому в нашем случае средняя энергия идеального газа будет иметь вид

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\vec{p}_{i\text{цм}}|^2}{2m_0} + \frac{|\vec{p}_{\phi i}|^2}{2J_{\phi}} + \frac{|\vec{p}_{\theta i}|^2}{2J_{\theta}} \right) \right\rangle. \quad (16.4)$$

Здесь ϕ и θ — два угла (обобщенные координаты), определяющие положение стержня в пространстве, а p_{ϕ} и p_{θ} — обобщенные импульсы, соответствующие углам ϕ и θ ; J_{ϕ} и J_{θ} — соответствующие моменты инерции молекулы.

Используя опять теорему о распределении энергии по квадратичным фазовым координатам (11.10), получим

$$U = \frac{5}{2} kTN = \frac{5}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (16.5)$$

Рассмотрим еще один пример. Пусть молекула состоит из трех атомов, связанных между собой тремя стержнями, образующими жесткий треугольник. В этом случае в кинетической энергии молекулы мы должны учитывать три члена, соответствующие трем углам, определяющим положение молекул. Таким образом, каждая молекула имеет шесть степеней свободы, каждая из которых квадратична. Внутренняя энергия газа, состоящего из таких молекул, равна $3mRT/\mu$.

В более сложных случаях атомы в молекулах могут перемещаться друг относительно друга, а значит, такие молекулы имеют дополнительные колебательные степени свободы.

Рассмотрим, какая энергия приходится на одну колебательную степень свободы. Возьмем такую модель двухатомной молекулы: пусть две массы свободно насажены на стержень и скреплены между собой пружиной. Положение атомов такой молекулы в пространстве описывается шестью обобщенными координатами: три координаты, описывающие положение центра масс, два угла φ и θ , однозначно определяющие положение стержня в пространстве, и, наконец, координата x — расстояние между атомами в молекуле. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на пять степеней свободы, нами уже была найдена выше и определяется формулой (16.5). Какая энергия приходится на обобщенные координаты x и $\dot{x}$? Легко видеть, что она состоит из двух частей: кинетической энергии движения атомов вдоль стержня в системе координат, связанной с центром масс, и потенциальной энергии пружины. Первое слагаемое будет пропорционально $\dot{x}^2$, а второе — x^2 . Откуда мы видим, что средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы, равна kT , а внутренняя энергия газа, состоящего из вышеописанных молекул, равна

$$U = \frac{7}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (16.7)$$

Будем увеличивать жесткость пружины, стремя ее к бесконечности. В пределе получим абсолютно жесткую связь. Казалось бы, формула (16.6) должна переходить в (16.5), однако этого не происходит, таким образом, классическая теория противоречива. Более того, подсчитывая внутреннюю энергию идеального одноатомного газа, мы учли не все степени свободы молекулы. Действительно, каждый атом состоит из электронов, протонов и нейтронов. Учет их перемещений относительно центра масс атома увеличивает число степеней свободы молекулы, а следовательно и внутреннюю энергию газа. Такая неопределенность в выборе числа степеней свободы говорит о недостаточности изложенной выше теории. Посмотрим, что говорит по этому поводу эксперимент. Внутреннюю энергию идеального газа можно оценить, измеряя теплоемкость газа при постоянном объеме, поскольку она легко измеряется экспериментально. Как будет показано в § 18, теплоемкость единицы массы связана с внутренней энергией газа формулой

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu}, \quad (16.8)$$

где i — число степеней свободы молекулы идеального газа.

Индекс V указывает, что дифференцирование ведется при постоянном объеме. Опыты по измерению теплоемкости показали, что она увеличивается с увеличением температуры, как будто число степеней свободы молекулы, дающих вклад в теплоемкость, постепенно увеличивается. Объяснить эту закономерность классическая теория не смогла. Это сделала квантовая теория. Она указала правило, по которому можно определить, какие степени свободы молекулы при подсчете теплоемкости надо учитывать, а какие нет.

Рассмотрим кратко выводы квантовой теории. Начнем рассмотрение с колебательных движений атомов в молекуле.

По классической теории энергия, приходящаяся на такое движение, может быть произвольной (скорость атома может принимать любые значения), а средняя энергия, как мы уже говорили, равна kT . По квантовой теории энергия колебательного движения атомов в молекуле может принимать только дискретные значения:

$$E_m = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega m, \text{ где } m = 0, 1, 2, \dots \quad (16.8)$$

Здесь $\hbar$ — постоянная Планка, ω — собственная частота колебаний данной степени свободы. По формуле Больцмана вероятность состояния с энергией E_m равна

$$P_m = C e^{-\frac{E_m}{kT}}. \quad (16.9)$$

Подставляя (16.8) в (16.9), нетрудно видеть, что средняя энергия $\langle E_m \rangle = \sum_m E_m P_m$ должна быть функцией от $\hbar\omega/kT$.

Несложные вычисления приводят к формуле

$$\langle E_m \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (16.10)$$

На рис. 22 показан график зависимости средней энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы, от температуры в квантовом и классическом случаях.

При больших температурах

$$kT \gg \hbar\omega. \quad (16.11)$$



Рис. 22

Раскладывая (16.10) в ряд Тейлора по $\hbar\omega/kT$ и оставив только линейный член, получим

$$\langle E \rangle = kT,$$

т. е. результат совпадает с результатом классической теории.

При $kT \ll \hbar\omega$ пользоваться классической теорией нельзя, а средняя энергия, приходящаяся на колебательную степень свободы, равна $\frac{1}{2}\hbar\omega$, при этом вклад колебательной степени свободы в теплоемкость равен нулю, так как

$$c_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} \hbar\omega \right) = 0.$$

Для примера укажем значения $\hbar\omega/k$ для некоторых двухатомных газов: H_2 : 6100 К; O_2 : 2230 К; HCl : 4140 К. Мы видим, что для комнатных температур порядка 300 К при расчете теплоемкости можно не учитывать колебательные степени свободы молекул.

В случае вращательных степеней свободы квантовая механика также дает оценку для температуры T_0 , выше которой надо учитывать вклад вращательных степеней свободы в теплоемкость, а ниже которой их учитывать не следует.

По квантовой теории для одномерной системы вращательный импульс p_φ , входящий в (16.4), может принимать дискретные значения

$$p_\varphi = \hbar m, \quad \text{где } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (16.12)$$

Поэтому энергия $E = p_\varphi^2 / 2I_\varphi$, приходящаяся на данную степень свободы, принимает дискретные значения $E_m = \hbar^2 m^2 / 2I_\varphi$. Подставляя это выражение в (16.9), видим, что средняя энергия может зависеть от температуры не иначе, как через посредство комбинации $\hbar^2 / I_\varphi kT$:

$$\langle E_m \rangle = f(\hbar^2 / I_\varphi kT).$$

Поэтому можно ввести характерную температуру

$$T_0 = \hbar^2 / kI_\varphi.$$

Если $T \gg T_0$, то квантовую природу вращения можно не учитывать, а если $T \sim T_0$, то классической теорией пользоваться нельзя. Для малых моментов инерции I_φ температура T_0 высока. Именно поэтому, рассматривая двухатомную молекулу-гантелю, у которой один из моментов инерции особенно мал, мы учли только две вращательные степени свободы.

Трудности, аналогичные тем, с которыми столкнулись физики при изучении теплоемкости газов, возникли и при изучении излучения тел. Это так называемая ультрафиолетовая катастрофа. Тепловое излучение тел можно сравнить с колебанием струны. Мы знаем, что струна имеет бесконечное

число обертонов колебаний с разными частотами ω_n . При тепловом равновесии на каждую из них должна приходиться энергия kT , а следовательно, энергия излучения должна быть бесконечной. На опыте мы наблюдаем конечные значения энергии излучения, так как при заданной температуре возбуждаются не все возможные колебания, а только некоторые, остальные остаются «замороженными». Классическая физика не смогла справиться с ультрафиолетовой катастрофой. Объяснение экспериментам дала квантовая теория. Формула (16.11) позволила оценить, вклад каких колебаний в излучение учитывать надо, а каких нет. Из (16.10) нетрудно вывести формулу для плотности энергии излучения, впервые полученную Планком.

§ 17. Внешняя работа

Понятие работы имеет большое значение в термодинамике. Рассмотрим его подробнее на примере идеального газа. Представим себе, что газ находится в цилиндре под поршнем, имеющим площадь S . Предположим, что газ расширился. При этом он совершает механическую работу, например поднимает груз (рис. 23). Тогда работа переходит в потенциальную энергию последнего. Пусть давление газа в сосуде равно p . На поршень со стороны газа действует сила, направленная снизу вверх: $f = pS$. Предположим, что поршень поднялся на высоту l . Тогда сила f совершила работу

$$A = fl = pSl = p\Delta V. \quad (17.1)$$

Для малых приращений объемов то же самое выражение можно переписать следующим образом:

$$dA = pdV. \quad (17.2)$$

Если выражение для работы или приращения энергии можно записать в виде произведения типа (17.2), то, как было сказано в § 15, параметры p и V являются сопряженными.

Если давление не остается постоянным при изменении объема, то соотношение (17.1) следует сначала записать для дифференциалов (17.2), а затем проинтегрировать:

$$A = \int_{V_0}^{V_k} p(V) dV. \quad (17.3)$$

Здесь V_0 и V_k — начальный и конечный объемы газа соответственно.

Как легко видеть из (17.3), работа имеет простой геометрический смысл — это площадь под криволинейной трапецией $p = p(V)$ на диаграмме p, V . На рис. 24 эта площадь показана штриховкой.

Подсчитаем работу, которую совершает идеальный газ при изотермическом расширении от объема V_0 до объема V . Так как процесс изотермический, то можно воспользоваться

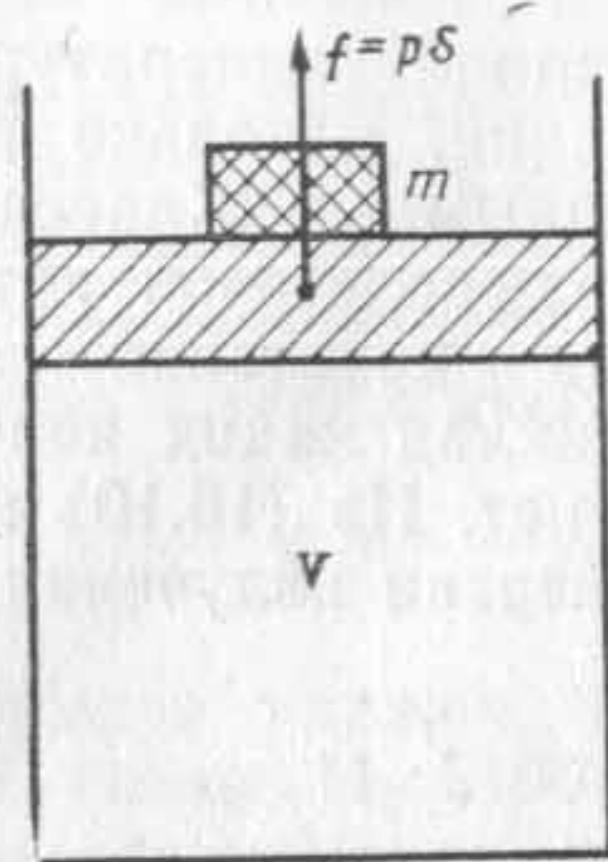


Рис. 23

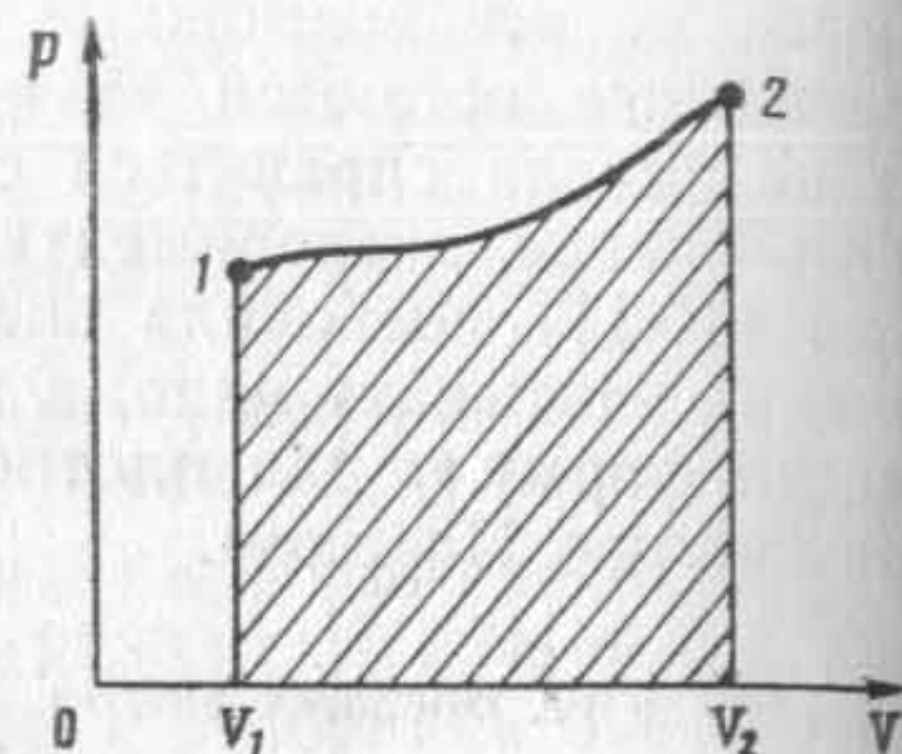


Рис. 24

законом Бойля — Мариотта $pV = p_0 V_0$, где p_0, V_0 — исходные параметры газа. Отсюда

$$p = \frac{p_0 V_0}{V}.$$

Подставляя (17.4) в формулу (17.3), находим

$$A = \int_{V_0}^{V_k} \frac{p_0 V_0}{V} dV = p_0 V_0 \ln V \Big|_{V_0}^{V_k} = p_0 V_0 \ln \frac{V_k}{V_0}.$$

Видим, что, если газ расширяется, $A > 0$, т. е. он совершает работу. При сжатии $A < 0$, т. е. работа совершается над газом.

§ 18. Первый закон термодинамики

Процесс передачи энергии от одного тела к другому, при котором не совершается работа, т. е. не меняются внешние термодинамические параметры, кроме T , называется процессом теплопередачи. Энергию, передаваемую от одних тел к другим в процессе теплопередачи, называют теплотой.

Первый закон термодинамики — это закон сохранения энергии для тепловых процессов. Он записывается в виде

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U,$$

или в дифференциальной форме

$$dQ = dA + dU.$$

Здесь dQ — количество теплоты, пришедшей в систему, dA — работа газа, dU — приращение его внутренней энергии. Эти величины следует рассматривать с учетом их знаков. Приращение тепла считается положительным $dQ > 0$, если тепловая энергия приходит в систему. Работа $dA > 0$, если работу над внешними телами совершает газ. Заметим, что dQ и dA не являются приращениями каких-либо функций термодинамических параметров, в отличие от dU . Исторически сложившаяся терминология наталкивает на мысль о том, что можно говорить о количестве теплоты, содержащемся в теле, что неверно.

Как мы показали в предыдущем параграфе, $dA = pdV$. Поэтому, если нет других термодинамических параметров, кроме p и V , которые могли бы давать вклад в dA , закон сохранения энергии запишется в виде

$$dQ = dU + pdV. \quad (18.3)$$

В случае идеального газа

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT,$$

где i — число степеней свободы молекулы газа. Поэтому (18.3) в этом случае примет вид

$$dQ = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT + pdV. \quad (18.4)$$

Рассмотрим изохорический процесс ($V = \text{const}$), тогда из (18.4) в этом частном случае имеем

$$dQ = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT. \quad (18.5)$$

Мы учли, что $dA = 0$.

Отношение dQ/dT называют теплоемкостью — это то количество тепла, которое нужно подвести к телу, чтобы нагреть его на один градус. При разных процессах теплоемкость будет различной. Разделив (18.5) на dT и m , мы найдем удельную (т. е. приходящуюся на единицу массы) теплоемкость идеального газа при постоянном объеме:

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{i}{2} \frac{1}{\mu} R. \quad (18.6)$$

На постоянство объема указывает индекс V .

Теплоемкость одной грамм-молекулы идеального газа легко получить из (18.5), положив $m = \mu$ и разделив (18.5) на dT :

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (18.7)$$

Используя понятие теплоемкости, первый закон термодинамики (18.4) для идеального газа можно записать в виде

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_V dT + p dV. \quad (18.10)$$

Используя уравнение Клапейрона — Менделеева $pV = \frac{m}{\mu} RT$, имеем

$$d(pV) = \frac{m}{\mu} R dT, \quad (18.11)$$

т. е.

$$p dV = -V dp + \frac{m}{\mu} R dT.$$

Подставляя это равенство в (18.8), получим

$$dQ = \frac{m}{\mu} (C_V + R) dT - V dp.$$

Рассмотрим теперь изобарический процесс, при котором $p = \text{const}$, т. е. $dp = 0$. При этом из (18.10) имеем

$$dQ = \frac{m}{\mu} (C_V + R) dT.$$

Коэффициент пропорциональности dQ/dT для изобарического процесса называется изобарической теплоемкостью и обозначается $C_p m/\mu$, где C_p — теплоемкость одного моля газа. Таким образом, мы получили

$$C_p = C_V + R. \quad (18.12)$$

§ 19. Равновесный адиабатический процесс

Адиабатический процесс — это процесс, протекающий без теплообмена, т. е.

$$dQ = 0. \quad (19.1)$$

Мы будем предполагать, что процесс является равновесным. Равновесным процессом является процесс, у которого промежуточные состояния являются равновесными состояниями. Часто, но не всегда можно обеспечить равновесность, проводя процесс достаточно медленно.

В течение адиабатического процесса может меняться объем, занимаемый газом, и его температура. Из первого начала термодинамики следует, что в случае (19.1) справедливо равенство

$$dU + p dV = 0,$$

или для идеального газа

$$\frac{m}{\mu} C_V dT + p dV = 0.$$

Умножая (19.2) на R и учитывая уравнение Клапейрона — Менделеева, получим

$$C_V d(pV) + R p dV = 0,$$

или

$$(C_V + R) p dV + C_V V dp = 0. \quad (19.3)$$

Учитывая (18.11), это равенство можно записать

$$C_p p dV + C_V V dp = 0.$$

Поедим это выражение на pV и C_V . Получим

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0, \quad (19.4)$$

где введено обозначение $C_p/C_V = \gamma$. Интегрируя последнее уравнение, находим

$$\gamma \ln V + \ln p = C, \quad \text{или} \quad p V^\gamma = C_0, \quad (19.5)$$

где C, C_0 — константы.

Мы получили уравнение адиабаты. Из (18.11) следует, что $C_p > C_V$, а следовательно, справедливо неравенство $\gamma > 1$. На рис. 25 представлены

графики двух процессов — адиабатического и изотермического. Видим, что адиабата идет круче изотермы. Почему так происходит? Это происходит потому, что при адиабатическом расширении падает температура. Действительно, перепишем формулу (19.5) в следующем виде:

$$p V^\gamma = C_0.$$

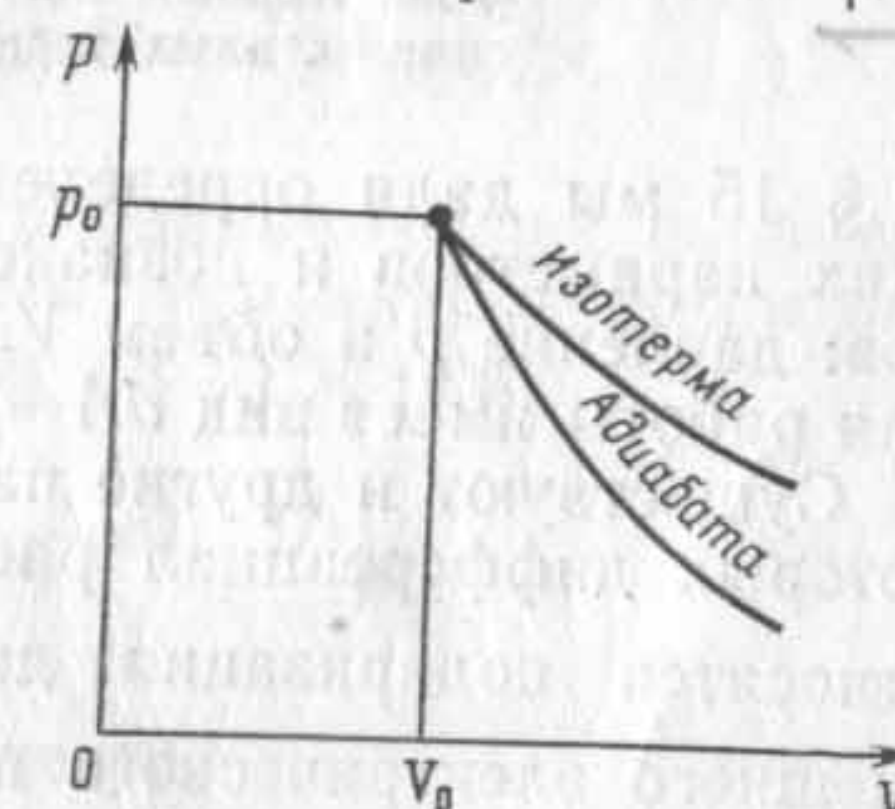


Рис. 25

Используя уравнение Клапейрона — Менделеева (5.1), получим

$$T V^{\gamma-1} = C_1.$$

Видим, что в процессе адиабатического расширения температура газа падает, а при сжатии — увеличивается.

Подсчитаем работу, совершаемую газом при адиабатическом процессе. Подставляя в (17.3) вместо p его выражение из уравнения для адиабатического процесса $p = p_0 V_0^\gamma / V^\gamma$, получим

$$A = p_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^{V_k} \frac{dV}{V^\gamma} = p_0 V_0^\gamma \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_0}^{V_k} = \frac{p_0 V_0^\gamma}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V_0^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_k^{\gamma-1}} \right], \quad (19.6)$$

или окончательно

$$A = \frac{p_0 V_0}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V_k} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Это равенство пригодится нам в дальнейшем.

В заключение этого параграфа коснемся вопроса о распространении звуковых волн. Звуковая волна — это волна разрежения и сжатия, распространяющаяся в воздухе. Сжатие и разрежение газа в звуковой волне происходит не изотермически, а адиабатически. Это сильно сказывается на скорости распространения звуковой волны. Скорость звука зависит от упругости газа, которая для адиабатического процесса примерно в полтора раза выше, чем для изотермического. Расчеты показывают, что для изотермического процесса скорость звука равна 200 м/с, а для адиабатического — примерно 330 м/с. Эксперименты по измерению скорости звука дали величину 330 м/с. Таким образом, теория адиабатического процесса помогла правильно подсчитать скорость звука.

§ 20. Первый закон термодинамики для других сопряженных термодинамических параметров

В § 15 мы дали определение сопряженных термодинамических параметров и познакомились с парой таких параметров: давление p и объем V . Для этих параметров выражение для работы имеет вид $dA = pdV$.

Существуют и другие пары сопряженных параметров, для которых дифференциал работы имеет такой же вид. К ним относятся поляризация диэлектрика $\vec{P}$ и напряженность внешнего электрического поля $\vec{E}$ и другие. Проведем здесь рассмотрение первого закона термодинамики в общем виде.

Пусть $a_1, a_2, \dots, a_r$ — набор внешних термодинамических параметров. Следовательно, равновесная плотность распределения вероятности зависит от этих параметров:

$$w(z, a_1, \dots, a_r).$$

Внешним параметром могут быть как температура, так и другие параметры. Функция Гамильтона будет зависеть от всех этих параметров, кроме температуры, которую обозначим $T = a_1$:

$$\mathcal{H}(z, a_2, \dots, a_r) = \mathcal{H}(z, a'),$$

где $a' = (a_2, a_3, \dots, a_r)$.

Найдем внутреннюю энергию системы, для чего усредним гамильтониан

$$U = \langle \mathcal{H}(z, a') \rangle = \int \mathcal{H}(z, a') w(z, a) dz.$$

Будем теперь менять параметры $a_1, a_2, \dots, a_r$. Взяв дифференциал от выражения (20.3), получим

$$dU = \int \delta \mathcal{H}(z, a') w(z, a) dz + \int \mathcal{H}(z, a') \delta w(z, a) dz. \quad (20.4)$$

Здесь δ — дифференциал, соответствующий изменению параметров $a_1, \dots, a_r$ при фиксированных z . Мы использовали δ для обозначения дифференциала, чтобы не путать с дифференциалом dz . Дифференциал $\delta \mathcal{H}$ связан с изменением параметров a' , и, следовательно, можно записать

$$\delta \mathcal{H}(z, a') = \sum_{i=2}^r \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i} da_i.$$

Поэтому

$$dU = \sum_{i=2}^r \left(\int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i}(z, a') da_i w(z, a) dz \right) + \int \mathcal{H}(z, a') \delta w dz. \quad (20.5)$$

Введем обозначения $B_i(z) = -\frac{\partial \mathcal{H}(z)}{\partial a_i}$,

$$A_i = - \int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i}(z, a') w(z, a) dz = \langle B_i(z) \rangle. \quad (20.6)$$

По определению внутренних термодинамических параметров A_i является средним внутренним термодинамическим параметром. Используя A_i , перепишем (20.5) в виде

$$dU = - \sum_{i=2}^r A_i da_i + dJ. \quad (20.7)$$

Через dJ мы обозначили второй интеграл

$$dJ = \int \mathcal{H}(z, a') \delta w dz.$$

Чтобы определить физический смысл dJ , положим при этом же теплообмене, т. е. при том же dQ , $da_2 = 0, \dots, da_r = 0$, $da_1 \neq 0$. Тогда (20.7) даст $dU = dJ$. Но при постоянстве всех внешних параметров, кроме $a_1 = T$, внешней работы не совершается: $dA = 0$; U может меняться только за счет теплообмена $dU = dQ$, следовательно, $dJ = dQ$. В результате (20.7) записывается так:

$$dU = - \sum_{i=2}^r A_i da_i + dQ. \quad (20.8)$$

К интегралу

$$dQ = \int \mathcal{H}(z, a') \delta w(z, a) dz \quad (20.9)$$

мы еще вернемся в § 24.

По определению $a_2, a_3, \dots, a_r$ — внешние термодинамические параметры. Мы видим, что каждому внешнему параметру, кроме T , соответствует свой внутренний термодинамический параметр (20.6) и наоборот.

Сравнивая формулы (18.2) и (20.8), выражающие первый закон термодинамики, получим, что дифференциал работы может быть записан в виде

$$dA = \sum_{i=2}^r A_i da_i.$$

Сюда входят различные пары сопряженных термодинамических параметров.

В дополнение к $\mathcal{H}(z, a')$ можно ввести еще одну модифицированную функцию Гамильтона

$$\mathcal{H}_0(z, a') = \mathcal{H}(z, a') - \sum_{i=2}^r a_i \frac{\partial \mathcal{H}(z, a')}{\partial a_i}. \quad (20.10)$$

Ее физический смысл будет пояснен далее примером. Тогда если обозначить $U_0 = \langle \mathcal{H}_0(z, a') \rangle$ и усреднить равенство (20.10), получим

$$U_0 = U + \sum_{i=2}^r a_i A_i,$$

или, взяв дифференциал,

$$dU_0 = \sum_{i=2}^r (a_i dA_i + A_i da_i) + dU.$$

Учитывая равенство (20.8), получим

$$dU_0 = \sum_{i=2}^r a_i dA_i + dQ. \quad (20.11)$$

Это равенство, или, что то же самое, равенство

$$dQ = dU_0 - \sum_{i=2}^r a_i dA_i$$

подобно (20.8) представляет собой общую формулировку первого закона термодинамики. В чем разница между (20.8) и (20.11)? Под знаком суммы a_i заменяются на A_i и наоборот, а перед суммой изменяется знак. Заметим, что в формуле (20.8) U удобно считать функцией переменных a_i , а в формуле (20.11) U_0 — функцией переменных A_i . Функции $U(a_i)$ и $U_0(A_i)$ связаны между собой преобразованием Лежандра. Мы показали, что существуют разные способы введения

внутренней энергии. Следует отметить, что в полученных нами формулах термодинамические параметры поменялись местами, но все равно остались сопряженными.

Поясним смысл формул (20.8) и (20.11) на примере. Как указывалось в конце § 15, энергия диэлектрика, помещенного в электрическое поле, равна $W = -\vec{P}_0 \vec{E}$. Здесь электрический дипольный момент $\vec{P}_0$ и напряженность электрического поля $\vec{E}$ являются сопряженными параметрами. Если учесть это выражение для энергии, то полную функцию Гамильтона можно записать

$$\mathcal{H}(z) = \mathcal{H}_0(z) - \vec{P}_0(z) \vec{E}. \quad (20.12)$$

Здесь $\mathcal{H}_0(z)$ включает в себя кинетическую и потенциальную энергии всех взаимодействий, кроме энергии взаимодействия диполей с внешним полем $-\vec{P}_0 \vec{E}$. Функция Гамильтона в данном случае зависит от z и $a' = (a_2, a_3, \dots, a_r)$. В роли параметров a_2, a_3, a_4 выступают компоненты напряженности электрического поля $\vec{E}$. В роли A_2, A_3, A_4 выступают компоненты вектора $A_i = \left\langle -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i} \right\rangle = P_{0i}$, имеющего смысл среднего дипольного момента $\vec{P}_0$.

Если конкретизировать первый закон термодинамики (20.8), получим

$$dQ = dU + \langle \vec{P}_0 \rangle d\vec{E}. \quad (20.13)$$

Внутреннюю энергию можно считать двояко: с учетом электрического поля и без его учета. $U_0 = \langle \mathcal{H}_0 \rangle$ — это внутренняя энергия без учета взаимодействия с внешним полем. Первый закон термодинамики (20.11) при использовании внутренней энергии U_0 в рассматриваемом случае будет выглядеть так:

$$dQ = dU_0 - \vec{E} d\langle \vec{P}_0 \rangle. \quad (20.14)$$

В случае (20.13) работа будет иметь вид

$$dA = \langle \vec{P}_0 \rangle d\vec{E}, \quad (20.15)$$

а в случае (20.14)

$$dA = -\vec{E} d\langle \vec{P}_0 \rangle. \quad (20.16)$$

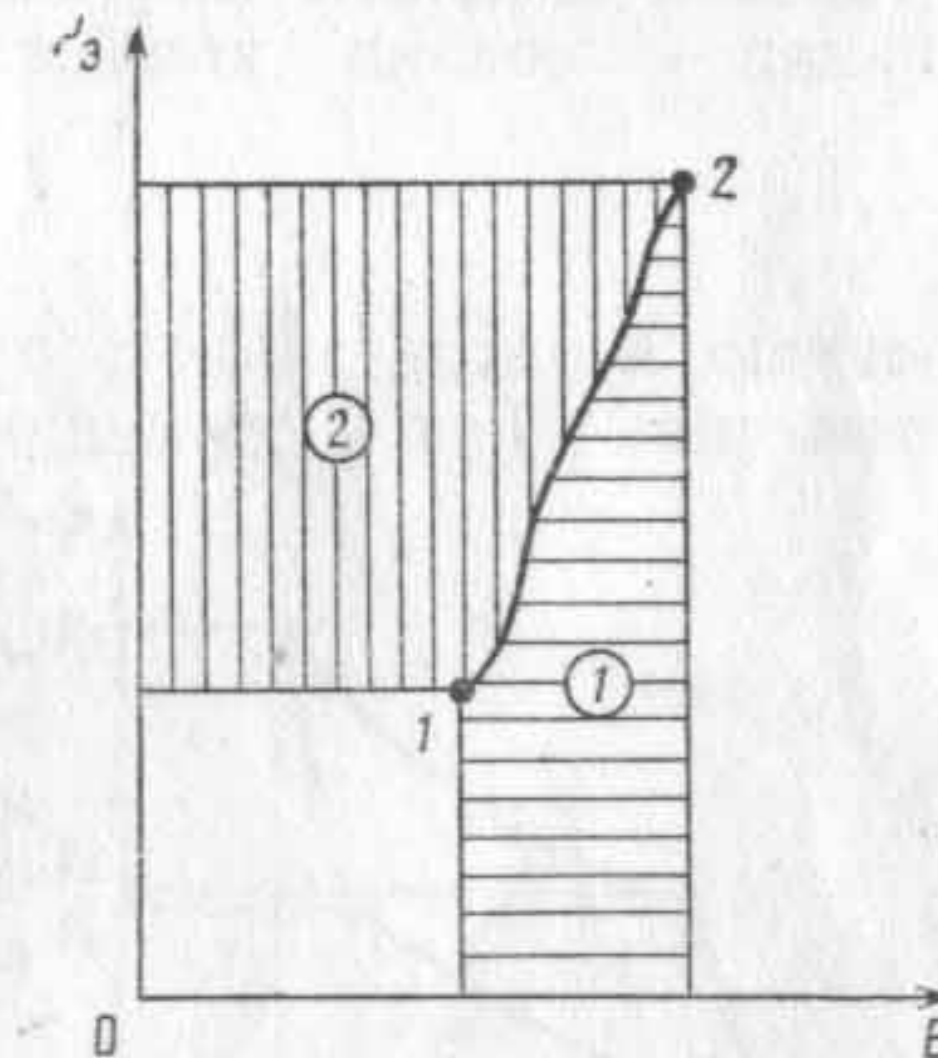


Рис. 26

На рис. 26 эта работа $A = \int f dA$ при учете (20.15) (20.16) соответствует площадям различных криволинейных трапеций: площадь 2 имеет смысл работы при интегрировании выражения (20.16); а площадь 1 — выражения (20.15).

В заключение этого параграфа обратимся к внешнему параметру T — абсолютной температуре. Какой внутренний параметр является с ним сопряженным? Ответить на этот вопрос мы сможем в следующей главе.

ГЛАВА 6

Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики более необычен, чем первый. Для первого закона термодинамики, выражающего закон сохранения энергии, существует аналогия в механике, теории электричества и т. д., а для второго закона термодинамики такой аналогии нет.

Второй закон термодинамики был сформулирован в XIX в. при изучении процессов превращения теплоты в работу и обратно. Поэтому мы начнем рассмотрение с работы тепловых машин, в частности рассмотрим тепловую машину, работающую по одному из простейших циклов — циклу Карно.

§ 21. Цикл Карно

Рассмотрим систему, равновесное состояние которой описывается двумя независимыми переменными p и V , например газ под поршнем. Предположим, что происходит некоторое изменение состояния системы, и она проходит через ряд состояний. Будем предполагать, что эти состояния равновесные. Такие изменения можно изобразить некоторой кривой на диаграмме p, V .

Процесс называется *циклическим*, или *круговым*, если в конце процесса система приходит в исходное состояние. Рассмотрим цикл, показанный на рис. 27 и состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Этот цикл называется *циклом Карно*.

Опишем цикл Карно для идеального газа подробнее. В состоянии 1 газ характеризуется параметрами p_1 и V_1 . На участке 1—2 происходит процесс изотермического расширения, который для идеального газа подчиняется закону

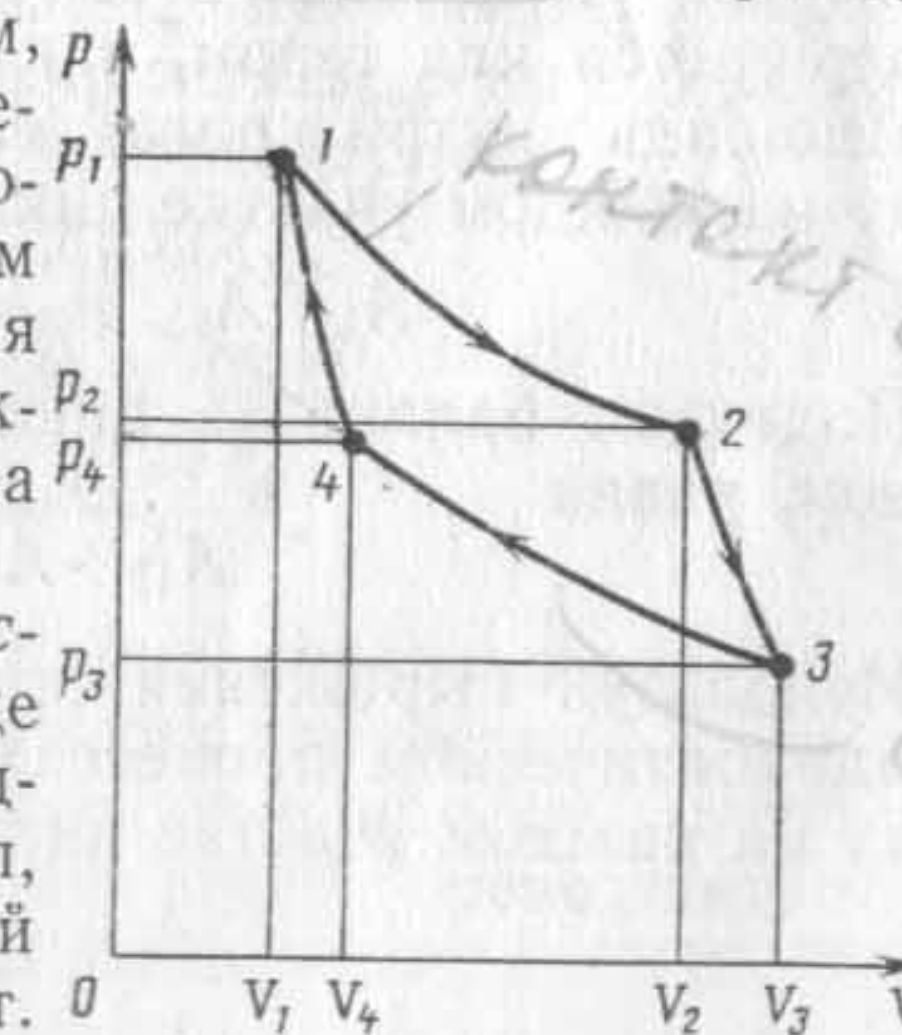


Рис. 27

Бойля — Мариотта. При этом газ находится в тепловом контакте с нагревателем, имеющим температуру T_1 . На участке 2—3 — адиабатическое расширение, 3—4 — изотермическое сжатие в контакте с холодильником, имеющим температуру T_2 , 4—1 — адиабатическое сжатие. Масса газа остается постоянной.

Запишем уравнения для каждого из участков процесса

$$1-2: p_1 V_1 = p_2 V_2;$$

$$2-3: p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma;$$

$$3-4: p_3 V_3 = p_4 V_4;$$

$$4-1: p_4 V_4^\gamma = p_1 V_1^\gamma.$$

Перемножая все равенства, получим

$$V_1 V_2^\gamma V_3^\gamma V_4^\gamma = V_2 V_3 V_4 V_1.$$

Поделив на $V_1 V_2 V_3 V_4$, получим

$$V_2^{\gamma-1} V_3^{\gamma-1} = V_1^{\gamma-1} V_4^{\gamma-1}.$$

Извлекая корень степени $(\gamma-1)$, находим

$$V_2 V_3 = V_1 V_4,$$

или

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (21.1)$$

Рассмотрим работу на разных участках цикла. На участках 1—2 и 2—3 газ работает над внешними телами, так что энергия уходит из газа. На участках 3—4 и 4—1 работа совершается над газом, так что энергия подводится к газу. Площадь внутри кривой есть работа за цикл. Запишем работу на каждом участке цикла с учетом знака:

$$A_{12}, A_{23}, A_{34} = -A_{43}, \quad A_{41} = -A_{14}.$$

Подведем баланс за цикл: полная работа, совершенная газом, равна

$$A_{12} + A_{23} - A_{43} - A_{14} = A. \quad (21.2)$$

Используя выражения для работы при изотермическом и адиабатическом процессах (17.5) и (19.7), перепишем работу на каждом участке цикла:

$$A_{12} = p_1 V_1 \ln(V_2/V_1),$$

$$A_{23} = \frac{p_2 V_2}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} \right], \quad (21.3)$$

$$A_{43} = p_3 V_3 \ln(V_3/V_4),$$

$$A_{14} = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} \right].$$

Заметим, что $A_{23} = A_{14}$, так как $p_1 V_1 = p_2 V_2$ (процесс 1—2 изотермический), и справедливо равенство (21.1), следовательно, в уравнении баланса (21.2) A_{23} и A_{14} сокращаются. Итак,

$$A = A_{12} - A_{43} = p_1 V_1 \ln V_2/V_1 - p_3 V_3 \ln V_3/V_4. \quad (21.4)$$

Учитывая выражение (21.1), получим: $\ln(V_2/V_1) = \ln(V_3/V_4)$, а выражение для работы перепишется так:

$$A = (p_1 V_1 - p_3 V_3) \ln(V_2/V_1). \quad (21.5)$$

Итак, мы нашли работу, совершенную газом за цикл. За счет какой энергии газ совершил эту работу? За счет теплоты Q_1 , полученной от других тел на изотермическом участке 1—2.

Назовем коэффициентом полезного действия (к. п. д.) тепловой машины η отношение

$$\eta = A/Q \quad (21.6)$$

работы A , совершенной за цикл, ко всему количеству тепла Q , полученному газом за цикл. Коэффициент η показывает, какая доля теплоты, полученной газом, перешла в работу. В случае цикла Карно теплота берется от нагревателя только на участке 1—2. Ее легко подсчитать. По первому закону термодинамики $dQ = dU + dA$. Но для идеального газа при изотермическом процессе внутренняя энергия не меняется, так как $U = C_V T$. Следовательно, теплота, подводимая на участке 1—2, в точности равна работе, совершаемой газом на этом участке: $Q_1 \equiv A_{12} > 0$. Тепло отдается холодильнику только на участке 3—4. А так как это тоже изотермический процесс, то $Q_2 \equiv A_{43} > 0$. Баланс энергии за цикл можно записать: $Q_1 - Q_2 = A$. Отсюда к. п. д. цикла Карно

$$\eta = A/Q_1 = (A_{12} - A_{43})/A_{12},$$

или, если использовать (21.5), (21.3) и (5.1),

$$\eta = \frac{p_1 V_1 - p_3 V_3}{p_1 V_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (21.7)$$

Мы получили, что к. п. д. цикла Карно определяется только температурами газа при изотермических процессах.

По циклу Карно можно двигаться и в другую сторону: 1—4—3—2—1. Тогда за цикл работа будет превращаться в тепло. При этом тепловая энергия будет браться от более холодного тела и передаваться в увеличенном количестве более горячему телу. Такую машину называют холодильной машиной. Чтобы взять тепло от холодного тела и отдать горячему, надо совершить работу. Первый закон термодинамики не запрещает перехода тепла от холодного тела к горячему без совершения работы. О невозможности такого пере-

хода говорит второй закон термодинамики, о котором речь пойдет несколько позже.

Рассмотрим две машины, работающие по обратимому циклу Карно: тепловую и холодильную. Схематически эти машины показаны на рис. 28, а и б. Для цикла Карно $Q_1 = A_{об}$, а $Q_2 = A_{хл}$, следовательно, в силу (21.3) и уравнения Клапейрона — Менделеева

$$Q_1/T_1 = Rm/\mu \ln V_2/V_1 \quad \text{и} \quad Q_2/T_2 = Rm/\mu \ln V_3/V_4.$$

Учитывая (21.1), получим

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2. \quad (21.8)$$

К. п. д. тепловой машины определяется только температурами нагревателя T_1 и холодильника T_2 (см. 21.7)). Для

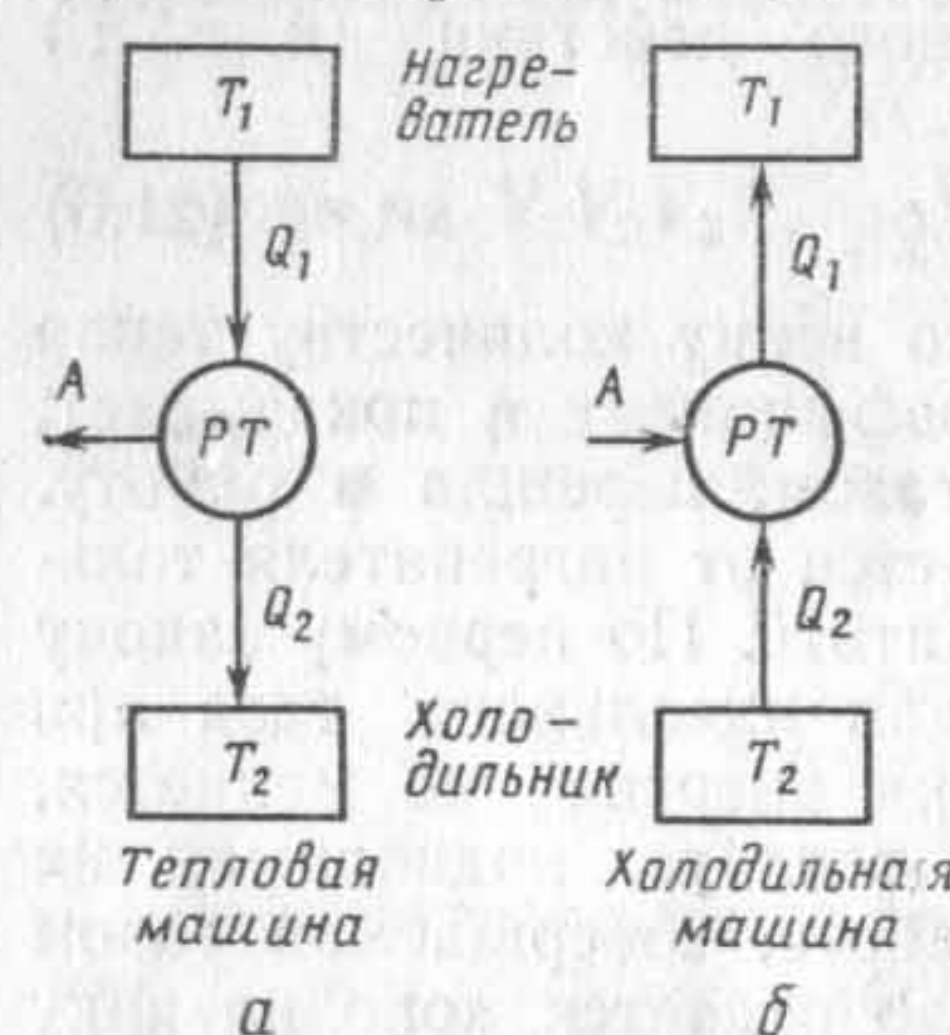


Рис. 28. PT — рабочее тело тепловой или холодильной машины

холодильной машины в силу равенств (21.6) и (21.8) теплота, которую можно забрать у холодного тела, равна

$$Q_2 = A \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = A \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (21.9)$$

Количество теплоты Q_2 от холодного тела нельзя взять, не затратив работу A . Отношение Q_2/A для холодильной машины имеет смысл к. п. д., так как оно показывает эффективность ее работы. Из (21.9) видно, что это отношение также определяется лишь температурами нагревателя и холодильника.

23

§ 22. Второй закон термодинамики. Первоначальная формулировка

Второй закон термодинамики был открыт при изучении процессов превращения тепла в работу и наоборот. Принципы действия тепловых машин изучал в XIX в. Карно. Он ввел цикл Карно и нашел его к. п. д. Изучая свойства других циклов и сравнивая их к. п. д., он сформулировал следующую теорему, которая фактически является одной из формулировок второго закона термодинамики.

Теорема Карно. К. п. д. любой тепловой машины не может быть больше к. п. д. обратимого цикла Карно, имеющего ту же максимальную и минимальную температуру, что и указанная тепловая машина.

В качестве примера рассмотрим произвольную машину, работающую по циклу типа Карно, но необратимому, что со-

ответствует, скажем, достаточно быстрому движению поршня. Обратимый цикл показан для сравнения на рис. 29 сплошными линиями. Необратимый процесс нельзя изобразить на диаграмме p, V , так как в разных точках объема газа в неравновесном состоянии давление будет разное. Однако если в качестве давления мы будем брать среднее давление $p = f/S$ газа на поршень, измеряемое силой давления f , то тогда необратимый процесс можно изобразить на диаграмме p, V . На участке 1—2—3, когда поршень быстро выдвигается, давление газа на поршень будет меньше, чем при

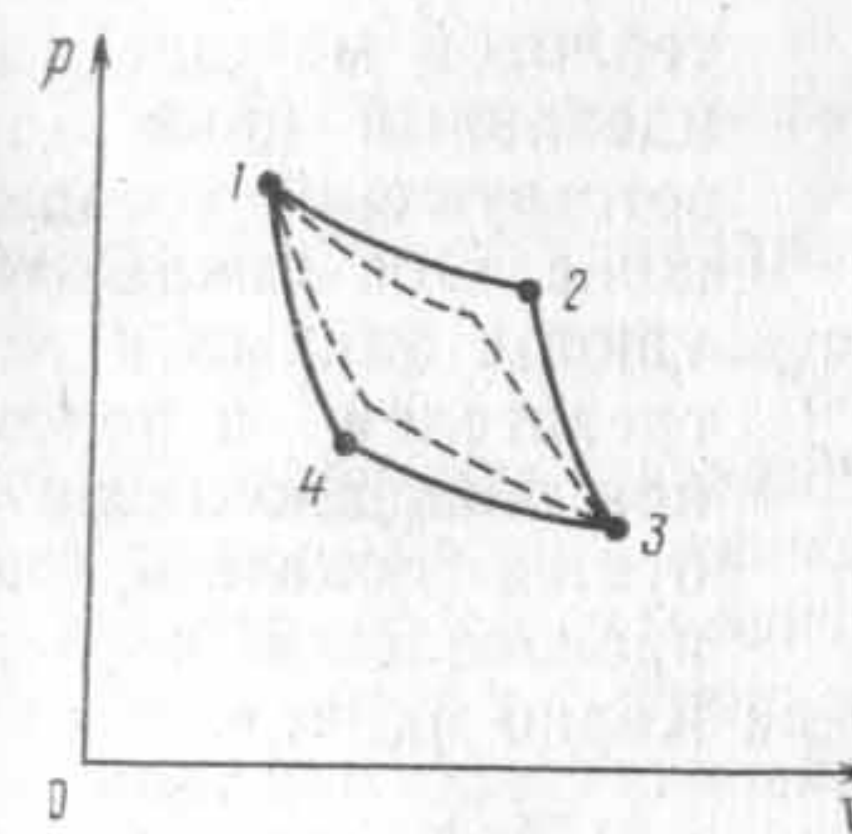


Рис. 29

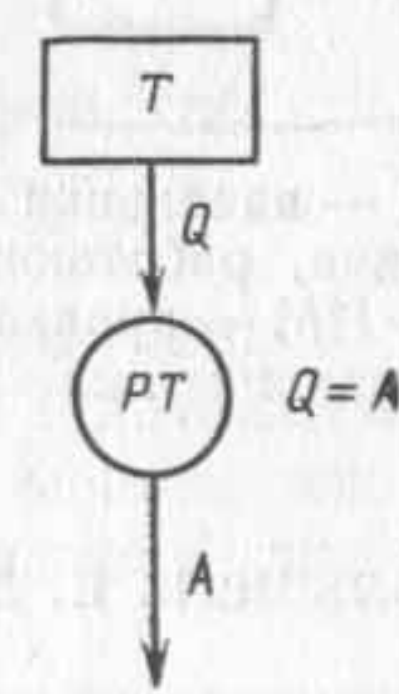


Рис. 30

равновесном расширении. При неравновесном сжатии, наоборот, давление газа на поршень будет больше, чем при равновесном медленном процессе. Площадь, заключенная внутри пунктирной кривой, равна работе газа за необратимый цикл, и, как мы видим, она меньше работы за обратимый цикл Карно, т. е. $A_{необ} < A_{об}$. Следовательно, $\eta_{необ} < \eta_{к}$, что находится в полном соответствии с теоремой Карно.

Теорема Карно выражает второй закон термодинамики, но формулировка его на языке к. п. д. тепловых машин представляется слишком специальной. Хотелось бы его сформулировать так, чтобы можно было применять к более широкому классу явлений. Такая формулировка была дана Томсоном: невозможно осуществить вечный двигатель второго рода, т. е. создать такую циклическую машину, которая забирала бы теплоту от горячего тела и целиком превращала бы ее в работу. Вечный двигатель второго рода схематически показан на рис. 30.

Напомним, что вечным двигателем первого рода называют машину, способную получать энергию «из ничего». Такой двигатель противоречит закону сохранения энергии, т. е. пер-

всему началу термодинамики. Вечный двигатель второго рода не нарушает первого начала термодинамики, однако так же не может быть создан, так как нарушает второе.

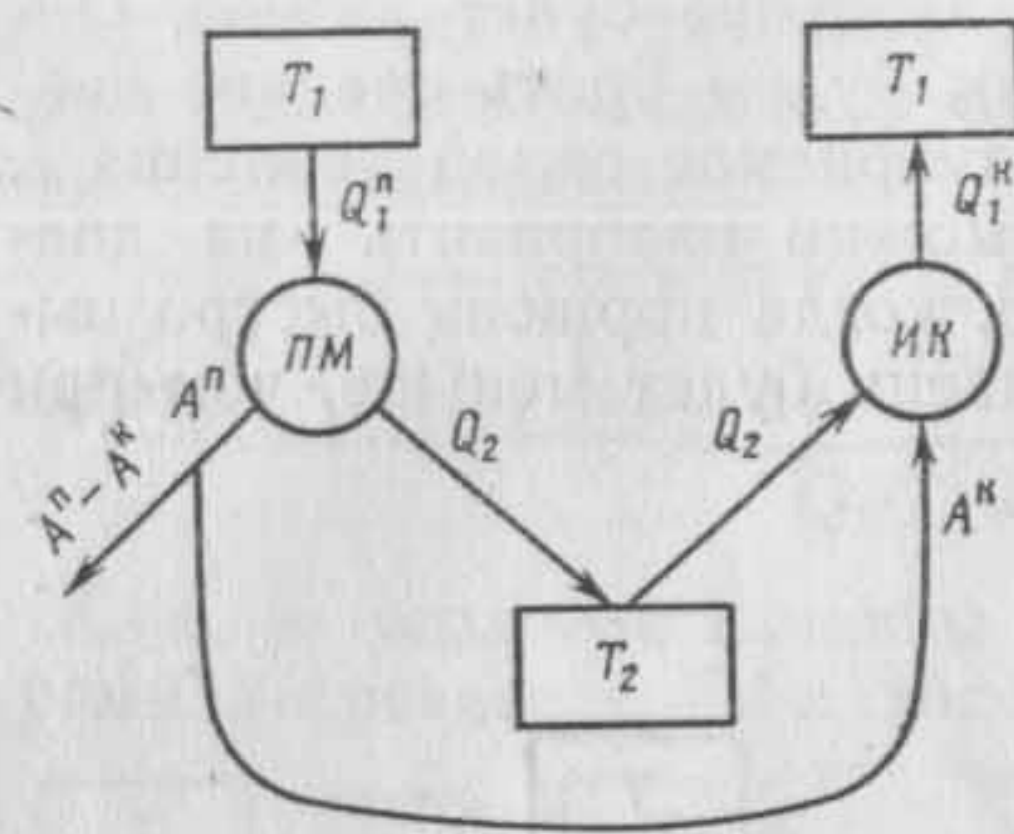


Рис. 31. ИК — идеальная холодильная машина, работающая по циклу Карно, ПМ — произвольная тепловая машина

ны η_p не больше к. п. д. цикла Карно η_k , т. е.

$$\eta_p \leq \eta_k = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (22.1)$$

Доказательство проведем от противного. Предположим, что

$$\eta_p > \eta_k, \quad (22.2)$$

и сделаем так, чтобы для обоих циклов Q_2 было одинаковым:

$$Q_2^p = Q_2^k.$$

Учитывая, что

$$\eta_p = \frac{Q_1^p - Q_2^p}{Q_1^p} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1^p},$$

$$\eta_k = \frac{Q_1^k - Q_2^k}{Q_1^k} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1^k},$$

из (22.2) имеем

$$\frac{Q_2}{Q_1^p} < \frac{Q_2}{Q_1^k}, \text{ т. е. } Q_1^p > Q_1^k.$$

Отсюда следует, что $A^p = Q_1^p - Q_2$ больше, чем $A^k = Q_1^k - Q_2$.

Пусть идеальная машина, работающая по циклу Карно, возвращает тепло Q_2 от холодильника нагревателю. Для этого ей нужна работа A^k , которую мы возьмем из A^p , так как

$A^k < A^p$. В итоге получится работа $A^p - A^k > 0$, которую можно использовать.

Рассмотрим теперь две машины как одну. Что она делает? Она забирает тепло $Q_1^p - Q_1^k > 0$ от нагревателя, не отдает никакого тепла холодильнику и при этом совершает положительную работу: $A^p - A^k > 0$, т. е. работает как вечный двигатель второго рода, что невозможно в силу второго закона термодинамики в формулировке Томсона. Следовательно, справедливо неравенство (22.1).

Позднее ученые дали еще более общую формулировку второго закона термодинамики, введя понятие энтропии.

§ 23. Определение энтропии

Для цикла Карно справедливо равенство

$$Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0.$$

Величина Q/T получила название приведенной теплоты. Для идеального цикла Карно изменение приведенной теплоты равно нулю. Этот факт наводит на мысль, что приведенная теплота имеет какое-то фундаментальное значение. С ней связано важное понятие энтропии.

Определим энтропию S через ее дифференциал, как функцию состояния, приращение которой при равновесном процессе равно полученной системой приведенной теплоте:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (23.1)$$

Здесь $dQ > 0$, если теплота приходит к рассматриваемому телу, скажем к газу, и $dQ < 0$, если теплота уходит. В первом случае $dS > 0$, во втором $dS < 0$.

Мы определили энтропию тем самым с точностью до некоторой произвольной постоянной.

Используя определение энтропии, можно первый закон термодинамики

$$dQ = dU + dA \quad (23.2)$$

переписать в виде

$$TdS = dU + dA. \quad (23.3)$$

Рассмотрим теперь понятие полного дифференциала. Дифференциал df называется полным, если интеграл $\int df$ не зависит от пути интегрирования. Если f есть функция состояния, то df является полным дифференциалом. Справедливо и обратное утверждение: если $\int df$ не зависит от пути интегрирования, то f — функция состояния. Внутренняя энергия, например, является функцией состояния, так как в каждом

состоянии, описываемом теми или иными значениями термодинамических параметров, имеется вполне определенное значение внутренней энергии. Чтобы подсчитать изменение внутренней энергии, можно взять разность между значением энергии в первом и во втором состояниях. Поскольку $U(I)$ и $U(II)$ вполне определены, то их разность будет величиной вполне определенной, не зависящей от пути перехода между I и II состояниями. Такое приращение складывается из полных дифференциалов:

$$U(II) - U(I) = \int_I^{II} dU, \quad (23.4)$$

где dU — полный дифференциал.

Всегда ли дифференциал является полным? Нет. Например, работа dA не является полным дифференциалом. Действительно, $dA = pdV$. Зависит ли работа $\int dA = \int pdV$ от пути перехода из состояния I в состояние II? Да, зависит. Как мы уже говорили, работа на диаграмме p, V соответствует площади криволинейной трапеции (см. рис. 24), т. е. зависит от пути, по которому система переходит из состояния I в состояние II. Следовательно, dA не является полным дифференциалом, а работа не является функцией состояния.

Рассмотрим теперь дифференциал dQ . Является ли он полным дифференциалом? Согласно первому закону термодинамики $dQ = dU + dA$. Мы показали, что dU является полным дифференциалом, а dA — нет. Следовательно, dQ не является полным дифференциалом, так как $\int_I^{II} dQ$ подобно $\int dA$ зависит от промежуточных состояний.

Оказывается, что если ввести энтропию так, как мы сделали выше, то dS оказывается полным дифференциалом. Конечно, это не очевидно, это составляет содержание некоторой теоремы. Утверждение, что dS является полным дифференциалом, эквивалентно утверждению, что $\int_I^{II} dQ/T$ не зависит от пути интегрирования. Имеется и третий способ выражения того же факта: энтропия, определяемая по формуле

$$S = \int_I^{II} \frac{dQ}{T} + S_0,$$

является функцией состояния. Здесь S_0 — значение энтропии системы в состоянии I, и интегрирование ведется по равновесному пути.

Докажем, что энтропия является функцией состояния, а dS — полным дифференциалом для идеального газа. Рас-

смотрим два различных равновесных состояния идеального газа I и II и возьмем два равновесных пути перехода из состояния I в состояние II (рис. 32). Тогда изменение энтропии вдоль первого пути равно

$$\Delta S_I = \int_I \frac{dQ}{T},$$

а по второму пути

$$\Delta S_{II} = \int_{II} \frac{dQ}{T}.$$

Докажем, что они равны. Возьмем их разность

$$\Delta S_I - \Delta S_{II} = \oint \frac{dQ}{T}. \quad (23.5)$$

Контур в (23.5) может быть произвольным. Разобьем диаграмму pV этого цикла многими изотермами и адиабатами на клетки. Мы получим много циклов Карно. Теперь заменим произвольную кривую, по которой мы шли, ломаной линией (по изотермам и адиабатам). При уменьшении интер-

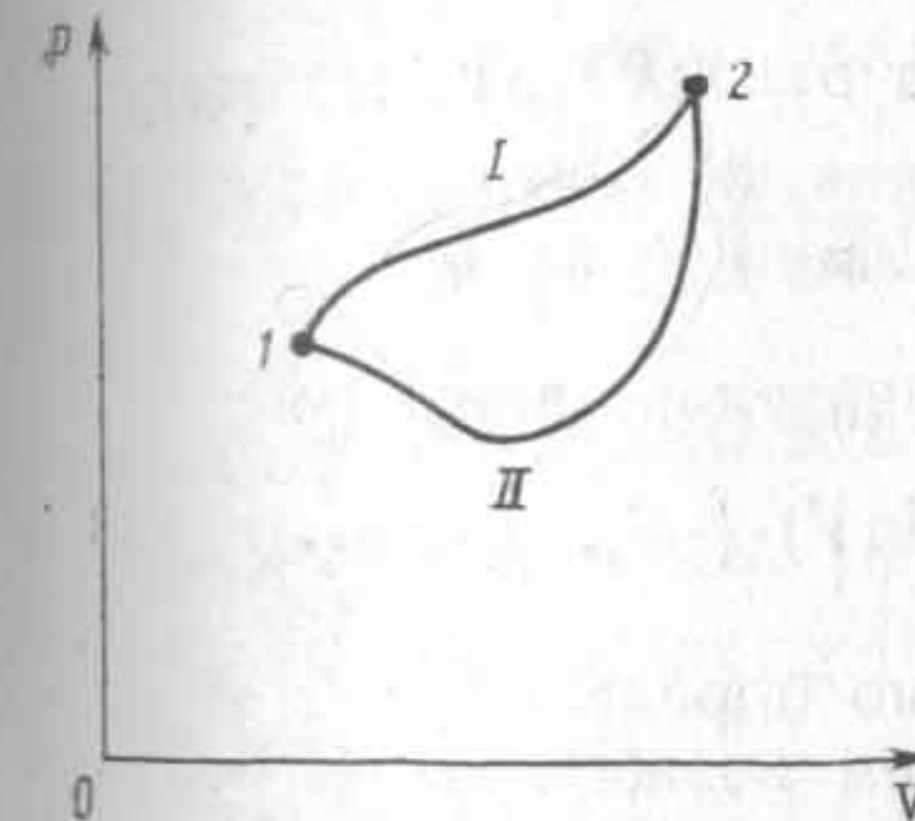


Рис. 32

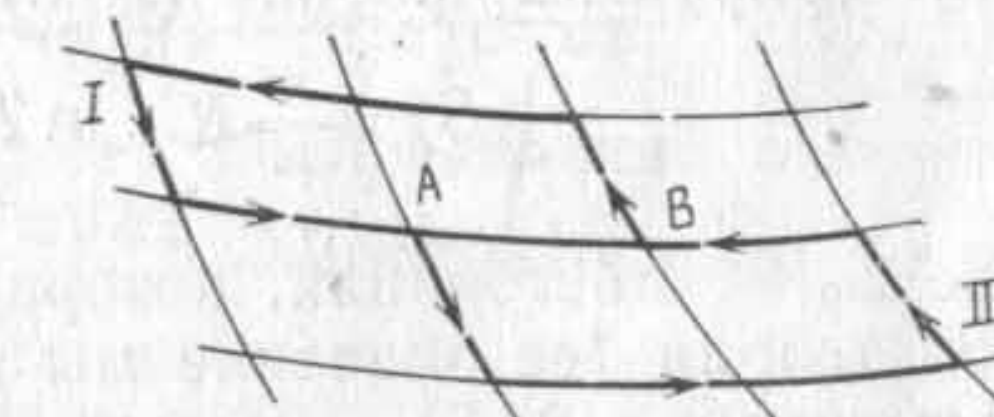


Рис. 33

вала разбиения ломаная кривая будет приближаться к гладкой кривой. В итоге внутри этой кривой будет конечное число (при конечном интервале разбиения) циклов Карно. Интеграл по каждому из элементарных циклов Карно дает ноль (см. (21.8)). Теперь возьмем два соседних цикла Карно (рис. 33). Интеграл по каждому из элементарных циклов равен нулю. Общий участок AB мы обходим для контуров I и II в разных направлениях, а так как

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = - \int_B^A \frac{dQ}{T},$$

то интеграл по сумме двух контуров будет равняться интегралу по огибающей. Это утверждение справедливо для лю-

большого числа контуров. Поэтому интеграл по ломаной замкнутой кривой равен нулю, ибо он равен интегралу по сумме контуров, а интеграл по каждому элементарному циклу Карно равен нулю. Итак, мы доказали, что для идеального газа интеграл (23.5) по любой замкнутой кривой равен нулю. Если мы хотим доказать это утверждение для неидеального газа, то необходимо другое доказательство. Оно будет опираться на результаты следующего параграфа.

В заключение этого параграфа, пользуясь определением (23.1), подсчитаем энтропию идеального газа. Воспользуемся первым законом термодинамики

$$dQ = dU + pdV.$$

Вспомним, что для идеального газа $U = \frac{m}{\mu} C_V T$. Подставив это выражение в приведенное равенство и поделив его на T , получим

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T}.$$

Как мы знаем, для идеального газа $p = mRT/\mu V$. Поэтому

$$dS = \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + R \frac{m}{\mu} \frac{dV}{V}. \quad (23.6)$$

Интегрируя выражение (23.6), окончательно получим

$$S = \frac{m}{\mu} (C_V \ln T + R \ln V) + S_0, \quad (23.7)$$

где S_0 — постоянная, которая точно определяется в квантовой теории (ее значение мы получим позже). Итак, получив выражение (23.7), мы нашли явное выражение энтропии идеального газа через параметры T и V . Иными словами мы нашли, что энтропия, подобно внутренней энергии U , является функцией состояния. А следовательно, dS является полным дифференциалом.

22 § 24. Энтропия как функция состояния в общем случае

В § 20 мы выписали выражение для дифференциала теплоты через функцию Гамильтона

$$dQ = \int \mathcal{H}(z, a') \delta w(z, a) dz. \quad (20.9)$$

Напомним, что a' — это все внешние термодинамические параметры, кроме температуры, a — все внешние параметры, а дифференциал δ соответствует изменению параметров a при фиксированных z .

Подставляя (20.9) в (23.1), получим

$$dS = \frac{1}{T} \int \mathcal{H}(z, a') \delta w(z, a) dz. \quad (24.1)$$

Вспомним, что функция распределения $w(z, a)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int w(z, a) dz = 1.$$

Взяв дифференциал δ по переменным a от правой и левой частей, находим

$$\int \delta w(z, a) dz = 0. \quad (24.2)$$

Следовательно, мы можем выражение (24.1) переписать в такой форме:

$$dS = \frac{1}{T} \int (\mathcal{H}(z, a') + C) \delta w(z, a) dz, \quad (24.3)$$

где C — произвольная функция от параметров a , но не зависящая от z .

Докажем, что справедливо равенство:

$$dS = -k \delta \int \ln(w(z)) w(z) dz, \quad (24.4)$$

где k — постоянная Больцмана.

Возьмем дифференциал δ по переменным a от подынтегрального выражения:

$$dS = -k \delta \int [w \ln w] dz = -k \int [1 + \ln w] \delta w dz. \quad (24.5)$$

Возьмем в качестве равновесного распределения распределение Гиббса $w = C_0 e^{-\mathcal{H}(z, a)/kT}$. Логарифмируя, находим

$$\ln w = -\frac{\mathcal{H}}{kT} + \ln C_0. \quad (24.6)$$

Подставляя (24.6) в (24.5), получим

$$dS = \int [\mathcal{H} - kT - kT \ln C_0] \frac{1}{T} \delta w dz. \quad (24.7)$$

Сопоставляя правые части формул (24.3) и (24.7), видим, что они совпадают при $C = -kT - kT \ln C_0$. Так как функция C в (24.3) произвольна, ей можно придать это значение.

Итак, мы доказали справедливость формулы (24.4). Выражение в правой части (24.4) является полным дифференциалом следующей функции состояния:

$$S = -k \int w \ln w dz + S'_0, \quad (24.8)$$

где константа S'_0 остается неопределенной. Мы доказали, что энтропия S является функцией состояния.

В приведенном рассуждении плотность распределения вероятности положена равновесной. Следовательно, если задано равновесное распределение Гиббса, мы можем вычислить энтропию, и она в общем случае оказывается функцией состояния. Существенно, что, хотя мы вывели формулу (24.8) для равновесных состояний, она сохраняет смысл и вне равновесия.

Формулу (24.8) можно иначе переписать так:

$$S = -k \langle \ln \omega(z) \rangle + S_0'. \quad (24.9)$$

Отсюда видно, что энтропия является внутренним термодинамическим параметром $S = \langle B(z) \rangle$, где

$$B(z) = -k \ln \omega(z) + S_0'.$$

Какой внешний термодинамический параметр является сопряженным S ? Обратимся к формуле (23.3). В ней dU и dA имеют размерность энергии, поэтому и TdS также имеет размерность энергии. Следовательно, по определению сопряженных термодинамических параметров T и S являются сопряженными. Теперь мы имеем полный набор сопряженных термодинамических параметров.

25 § 25. Информационный смысл энтропии

Энтропия была введена нами формально, и пока осталось неясно, каков ее физический смысл. Разберем этот вопрос.

Энтропия — это мера неопределенности в системе, мера статистического разброса. Если мы хотим ввести меру неопределенности, то мы должны постулировать некоторые ее свойства. Одно из этих свойств — это принцип аддитивности: Если система состоит из N статистически независимых подсистем, то мера неопределенности всей системы должна равняться сумме мер неопределенности подсистем:

$$S = \sum_{i=1}^N S_i. \quad (25.1)$$

Из этого свойства можно вывести, что мера неопределенности является логарифмической.

Поясним сказанное на примере. Пусть мы бросаем игральную кость и пусть $M=6$ — число возможных равноправных исходов каждого бросания. Как ввести меру неопределенности в исходе бросаний? Бросим кость два раза. Так как бросания кости — независимые события, то в силу аддитивности (25.1) мера неопределенности двух бросаний должна быть в два раза больше, чем мера неопределенности одного бросания. С другой стороны, для двух бросаний число возможных равновероятных исходов $M=36$. Чтобы мера неопределенности S была в два раза больше, она должна быть

связана с M логарифмической зависимостью, т. е.

$$S = K \ln M. \quad (25.2)$$

Тогда $S = K \ln 6$ для одного бросания и $S = 2K \ln 6$ для двух бросаний.

Коэффициент K зависит от выбора единиц, в которых измеряется энтропия. Если ее измерять в натах, то $K=1$, если в битах (двоичных единицах), то $K = (\ln 2)^{-1}$. В физике в качестве постоянной K выбирают постоянную Больцмана k .

Теперь рассмотрим более сложный случай. Пусть исходы эксперимента будут неравновероятными. Например, в нашем примере возьмем игральную кость неправильной формы. В этом случае определять энтропию нужно так, чтобы новое определение переходило в старое для равновероятных исходов. Обобщение определения меры неопределенностей таково:

$$S = -k \sum_{i=1}^M p_i \ln p_i. \quad (25.3)$$

Предполагается, что события дискретны и число их M .

Если положить события равновероятными, то вероятность $p=1/M$ и (25.3) дает

$$S = k \ln M, \quad (25.4)$$

т. е. получаем формулу (25.2).

Покажем, что при определении (25.3) сохраняется свойство аддитивности энтропии. Пусть мы имеем два независимых события, и пусть первое имеет M_1 исходов с вероятностью P_{i1} i -го исхода, а второе — M_2 исходов с вероятностью P_{j2} для j -го исхода. Тогда по определению (25.3) меры неопределенности каждого события будут равны

$$S_1 = -k \sum_{i=1}^{M_1} P_{i1} \ln P_{i1}, \quad S_2 = -k \sum_{j=1}^{M_2} P_{j2} \ln P_{j2}.$$

Совместное событие будет иметь $M_1 M_2$ исходов, и в силу независимости событий, вероятность того, что мы получим i -й исход для первого и j -й — для второго, равна $P_{i1} P_{j2}$. Тогда по определению (25.3) мера неопределенности совместного события равна

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{i=1}^{M_1} \sum_{j=1}^{M_2} P_{i1} P_{j2} \ln P_{i1} P_{j2} = \\ &= -k \sum_{i=1}^{M_1} P_{i1} \ln P_{i1} \left(\sum_{j=1}^{M_2} P_{j2} \right) - k \sum_{j=1}^{M_2} P_{j2} \ln P_{j2} \left(\sum_{i=1}^{M_1} P_{i1} \right). \end{aligned}$$

В силу условий нормировки $\sum_{i=1}^{M_1} P_{i1} = 1$ и $\sum_{j=1}^{M_2} P_{j2} = 1$, окончательно получим

$$S = -k \sum_{i=1}^{M_1} P_{i1} \ln P_{i1} - k \sum_{j=1}^{M_2} P_{j2} \ln P_{j2} = S_1 + S_2.$$

Подсчитаем энтропию — меру неопределенности положения одной молекулы идеального газа. Пусть имеется некоторый объем, и в нем находится одна молекула. Где именно? Этого мы не знаем, следовательно, имеется неопределенность в положении молекулы. Распределение молекулы в пространстве предполагается равномерным. Чтобы свести задачу к предыдущей, разобьем объем V , занимаемый идеальным газом, на одинаковые элементарные ячейки объемом V_0 . Если мы теперь будем искать, в какой ячейке находится молекула, то найдем, что число равновероятных исходов такого поиска равно $M = V/V_0$. Тогда мера неопределенности, связанной с попаданием молекулы в одну из ячеек, по формуле (25.4) равна

$$S_{\text{ин}} = k \ln M = k \ln V - k \ln V_0. \quad (25.5)$$

Так как частицы идеального газа распределены по объему независимо одна от другой, то по свойству аддитивности (25.1) энтропия для N частиц будет в N раз больше, т. е.

$$S_{\text{ин}} = Nk \ln V - Nk \ln V_0. \quad (25.6)$$

Мы получили конфигурационную часть энтропии, т. е. ту ее часть, которая описывает неопределенность положения молекул идеального газа в обычном пространстве.

Кроме неопределенности положения частиц газа есть еще неопределенность значений их импульсов, или скоростей. Учет этой неопределенности также даст свой вклад в энтропию.

Давайте подсчитаем эту неопределенность. Возьмем одну частицу и рассмотрим ее компоненту импульса вдоль оси Ox , она распределена по закону Гаусса

$$\omega(p_x) = C e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}}. \quad (25.7)$$

Из теоремы о распределении энергии по степеням свободы мы знаем, что

$$\frac{\langle p_x^2 \rangle}{2m_0} = \frac{kT}{2}.$$

Эта формула дает нам характеристику среднеквадратичного отклонения импульса. С целью упрощения выкладок заменим распределение Гаусса (25.7) прямоугольником, как показано на рис. 34. В качестве Δp_x выберем среднеквадратичный импульс

$$\Delta p_x = \Delta p_x^2 = kTm_0.$$

Высота прямоугольника определится из условия равенства единице площади под ним. Разобьем интервал импульсов, которые может иметь частица идеального газа $[-\Delta p_x/2, \Delta p_x/2]$, на ячейки, размером p_0 каждая. Если мы будем интересоваться, в какую ячейку попадает проекция импульса частицы, то увидим, что это событие имеет $M = \Delta p_x/p_0$ равновероятных исходов. Согласно (25.2) неопределенность в системе, связанная с неопределенностью импульса одной частицы, равна

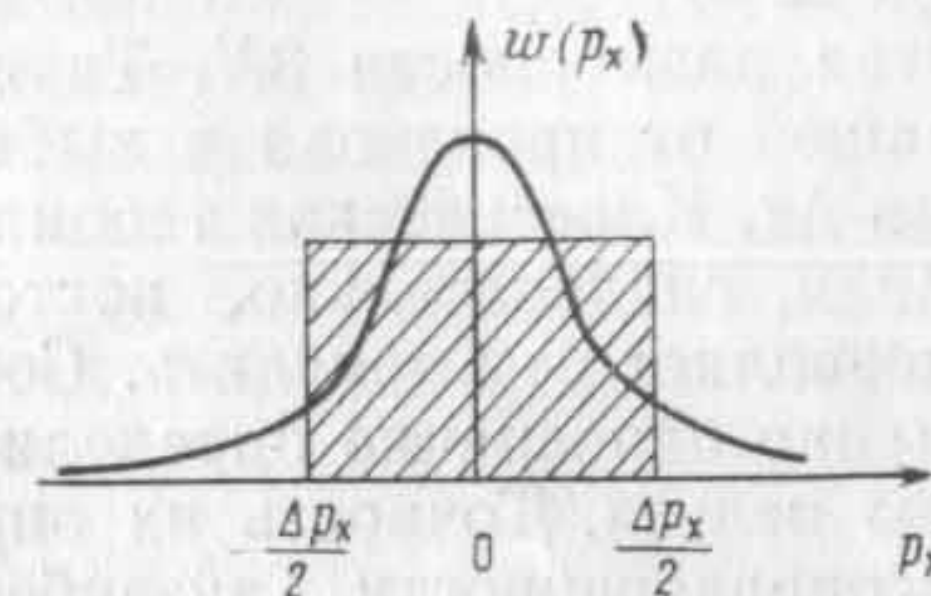


Рис. 34

$$S_{\text{ин}} = k \ln \Delta p_x / p_0 = k \ln \frac{V k T m_0}{p_0} = \frac{k}{2} \ln T + \frac{k}{2} \ln (k m_0) - k \ln p_0.$$

Пусть у каждой частицы три степени свободы (одноатомный газ), а следовательно, три компоненты импульса, поэтому ее энтропия будет в три раза больше:

$$S_{\text{ин}} = \frac{3k}{2} \ln T + \frac{3k}{2} \ln (k m_0) - 3k \ln p_0.$$

Суммарная энтропия N молекул в N раз больше:

$$S_{\text{ин}} = \frac{3kN}{2} \ln T + \frac{3kN}{2} \ln (k m_0) - 3kN \ln p_0. \quad (25.8)$$

Наконец, объединяя формулы (25.6) и (25.8), найдем, что суммарная энтропия идеального одноатомного газа равна

$$S = \frac{3kN}{2} \ln T + kN \ln V + S_0, \text{ где}$$

$$S_0 = \frac{3}{2} kN \ln (k m_0) - kN \ln (V_0 p_0^3). \quad (25.9)$$

Вспомним, что $kN = mR/\mu$, а $C_V = 3R/2$, окончательно получим

$$S = \frac{m}{\mu} (C_V \ln T + R \ln V) + S_0. \quad (25.10)$$

Формула (25.10) совпадает с формулой (23.7), полученной нами в § 23, однако константа S_0 теперь определена и имеет вполне определенный физический смысл. Произвол в выборе S_0 теперь сводится к произволу в выборе p_0 и V_0 .

Если элементарный объем V_0 имеет форму куба со стороной q_0 , то $V_0 = q_0^3$. Подставляя это выражение в (25.9), получим

$$S_0 = \frac{3}{2} kN \ln (k m_0) - 3kN \ln q_0 p_0.$$

Преобразуем форму записи второго слагаемого:

$$S_0 = \frac{3}{2} kN \ln(km_0) - k \ln \Delta z, \quad (25.11)$$

где $\Delta z = (p, q)^{3N}$ — элементарный объем фазового пространства размерности $3N$. Таким образом, S_0 оказывается зависящей от произвола в выборе элементарного фазового объема Δz . Классическая теория не в состоянии конкретизировать Δz и, следовательно, постоянную S_0 . Квантовая же теория позволяет ее вычислить. Согласно квантовой теории одновременно однозначно определить и координату и импульс частицы нельзя. Точность их определения задается соотношением неопределенности Гейзенберга: $\Delta p \Delta q = h$, где $h = 2\pi\hbar$ — постоянная Планка. Тогда объем элементарной ячейки в фазовом пространстве естественно задать так:

$$\Delta z = h^{3N}. \quad (25.12)$$

Формула (25.12) выписана нами для случая одноатомного газа. Подставляя (25.12) в (25.11), получим

$$S_0 = \frac{3}{2} kN \ln(km_0) - 3kN \ln h. \quad (25.13)$$

Можно было с самого начала разбить фазовое пространство на ячейки размером h^{3N} и найти энтропию как меру неопределенности в системе. Легко видеть, что вероятность попадания системы в i -ю ячейку фазового пространства при условии, что ячейка мала, будет равна

$$P_i = w(z_i) \Delta z = w(z_i) h^{3N}.$$

Воспользовавшись формулой (25.3) для энтропии неравновесных событий, получим

$$S = -k \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i = -k \sum_{i=1}^N w(z_i) \Delta z \ln [w(z_i) h^{3N}]. \quad (25.14)$$

Здесь N — число ячеек в фазовом пространстве. В силу относительной малости Δz сумму (25.14) можно записать в форме интеграла

$$S = -k \int w(z) \ln [w(z) h^{3N}] dz. \quad (25.15)$$

Итак, мы, воспользовавшись теоретико-информационной формулой (25.3), получили выражение для энтропии (25.15) совпадающее с полученным ранее выражением (24.8):

$$S = -k \int w \ln w dz + S'_0.$$

Сравнивая их, мы можем найти константу S'_0 :

$$S'_0 = -3kN \ln h \int w(z) dz = -3Nk \ln h. \quad (25.16)$$

В прошлом веке, когда еще квантовая механика не была известна, Нернст выдвинул гипотезу о том, что энтропия при абсолютном нуле температуры равна нулю $S(T=0)=0$. Экспериментально эта гипотеза подтвердилась поведением теплоемкостей тел вблизи нуля Кельвина, а впоследствии была обоснована квантовой теорией. Квантово-механическое доказательство теоремы Нернста дано в приложении III.

Согласно квантовой теории энтропия состояния при абсолютном нуле в точности равна нулю. Это означает, что при этом всякая неопределенность в системе отсутствует. Обратимся теперь к формуле (25.3), положив энтропию равной нулю, получим

$$-\sum_{i=1}^M P_i \ln P_i = 0.$$

Это равенство возможно лишь в том случае, когда одно из значений $P_1, P_2, \dots, P_M$ равно 1, а остальные равны нулю. Применим этот факт к распределению по ячейкам фазового пространства. Раз энтропия при $T=0$ равна нулю, то, следовательно, система заведомо (с вероятностью единица) находится в одной-единственной ячейке. И при этом всякая неопределенность отсутствует (поскольку $S=0$). Но внутри одной ячейки точные значения координаты и импульса не определены: $\Delta p \Delta q \sim p_0 q_0 = h$. По квантовой теории, поскольку мера неопределенности S равна нулю, то неопределенность $\Delta p \Delta q \sim h$ является лишь видимой и, следовательно, неустраняемой. Это согласуется с принципом неопределенности Гейзенберга.

26

§ 26. Энтропийная формулировка второго закона термодинамики

В терминах энтропии второй закон термодинамики формулируется следующим образом: Если система такова, что приток теплоты отсутствует, то в ней возможны лишь процессы, при которых энтропия не убывает.

Процессы, при которых энтропия уменьшалась бы, законом сохранения энергии разрешаются, но второй закон термодинамики их запрещает.

Если к системе подводится теплота (незамкнутая система), то второй закон термодинамики формулируется более общо: При малом изменении состояния системы изменение энтропии больше или равно приращению приведенной теплоты:

$$dS \geq dQ/T. \quad (26.1)$$

Для больших изменений это неравенство записывается так

$$\Delta S \geq \int_I^{II} dQ/T. \quad (26.2)$$

В формуле (26.2) кроме формулировки второго закона термодинамики содержится также определение энтропии. Действительно, мы говорили, что по определению энтропии для равновесных процессов $dS = dQ/T$. Следовательно, знак равенства в (26.1) относится к равновесным процессам, а знак неравенства — к неравновесным. Второй закон термодинамики на языке энтропии указывает нам направление необратимых неравновесных процессов.

Можно показать, что из формулировки второго закона термодинамики в виде (26.2) следует формулировка Томсона. Предположим, что существует вечный двигатель второго рода, показанный на рис. 30. Подсчитаем изменение энтропии в такой системе $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$. Так как в вечном двигателе второго рода теплота только уходит, то $\Delta S < 0$, что противоречит второму закону термодинамики в форме (26.2). Следовательно, вечный двигатель второго рода не существует. Формулировка Томсона доказана. Ранее в § 22 было показано, что из формулировки Томсона следует формулировка Карно. Следовательно, последняя вытекает из энтропийной формулировки.

Используем второй закон термодинамики в виде (26.2) и оценим к. п. д. холодильной машины, показанной на рис. 28, б. Работу холодильной машины разобьем на два этапа: I — тепло забирается у холодного тела, II — тепло отдается горячему телу.

Для этапа I можно записать: холодное тело при температуре T_2 отдало тепло Q_2 , при этом его энтропия изменилась на величину $\Delta S_2^I \geq -Q_2/T_2$, состояние горячего тела не изменилось $\Delta S_1^I = 0$, а энтропия рабочего тела увеличилась согласно второму закону термодинамики на величину $\Delta S_{рт}^I \geq Q_2/T_2$. Суммируя ΔS_2^I и $\Delta S_{рт}^I$, видим, что полная энтропия не уменьшилась. Рассуждая аналогично, для этапа II получим

$$\Delta S_2^{II} = 0, \Delta S_1^{II} \geq Q_1/T_1, \Delta S_{рт}^{II} \geq -Q_1/T_1.$$

Складывая изменение энтропии рабочего тела за цикл, мы должны получить нуль, так как система вернулась в исходное состояние, а энтропия есть функция состояния:

$$\Delta S_{рт}^I + \Delta S_{рт}^{II} = 0. \quad (26.3)$$

Подставляя в (26.3) соответствующие оценки для $\Delta S_{рт}^I$ и $\Delta S_{рт}^{II}$, получим

$$Q_2/T_2 - Q_1/T_1 \leq 0. \quad (26.4)$$

Вспомним, что $Q_1 = A + Q_2$, где A — работа за цикл. Подставляя это выражение в (26.4), получим

$$\frac{Q_2 + A}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2},$$

или

$$\frac{A}{Q_2} \geq \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

Здесь A/Q_2 играет роль к. п. д. холодильной машины. Мы видим, что он, подобно к. п. д. теплового двигателя, ограничен снизу.

Мы применили второй закон термодинамики в виде (26.2) для расчета к. п. д. холодильной машины. Рассмотрим теперь несколько примеров необратимых процессов и покажем, что для них справедлив второй закон термодинамики.

Пример 1. Предположим, что имеются два одинаковых тела с теплоемкостями $C_1 = C_2 = C$. Первое тело находится при температуре T_{10} , а второе — при температуре T_{20} . Эти тела приводятся в тепловой контакт так, что тепло может переходить от одного тела к другому. Подсчитаем изменение энтропии в таком процессе.

Из уравнения теплового баланса легко найти температуру, которую будут иметь тела после установления теплового равновесия. Она равна

$$\theta = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Мы будем считать, что процесс теплообмена проходит медленно, и тела находятся в состоянии равновесия. Поэтому мы будем рассматривать систему двух тел как сложную систему, состоящую из двух слабо взаимодействующих подсистем. Тогда в силу принципа аддитивности энтропия системы двух тел может быть найдена как сумма энтропий отдельных тел.

Найдем дифференциал энтропии первого тела в какой-либо промежуточный момент времени

$$dS_1 = \frac{dQ}{T} = C \frac{dT}{T}.$$

Отсюда, интегрируя, найдем изменение энтропии первого тела в процессе выравнивания температур: $\Delta S_1 = C \ln \frac{\theta}{T_1}$.

Аналогично для второго тела

$$\Delta S_2 = C \ln \frac{\theta}{T_2}.$$

Подсчитаем полное изменение энтропии тела в процессе выравнивания температур:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \frac{\theta^2}{T_1 T_2} = 2C \ln \frac{\theta}{\sqrt{T_1 T_2}}. \quad (26.5)$$

Здесь $\theta = \frac{T_1 + T_2}{2}$ — среднее арифметическое, а $\sqrt{T_1 T_2}$ — среднее геометрическое. Как известно, первое больше второго, поэтому $\Delta S > 0$, если $T_1 > T_2$.

Мы привели пример неравновесного процесса без обмена теплом с телами, окружающими два выбранных тела. Поэтому, как следует из второго закона термодинамики (26.2), приращение энтропии в системе должно быть положительным.

Пример 2. Рассмотрим процесс расширения газа в пустоту. Пусть цилиндр разделен перегородкой на две равные части, каждая объемом V . В левой части цилиндра находится N молекул идеального газа, а в правой — вакуум. Мы убираем перегородку, и газ с шумом врывается в свободное пространство, образуя струи и завихрения. Процесс явно неравновесный. Когда все успокоится, установится некоторое равновесное распределение, некоторое давление, тогда можно будет подсчитать энтропию газа по формуле для равновесного состояния

$$S = \frac{m}{\mu} R \ln V + \frac{m}{\mu} C_V \ln T + S_0. \quad (26.6)$$

Внутренняя энергия идеального газа при его расширении в пустоту не меняется: $\Delta U = 0$, так как тепло к газу не подводится и он не совершает никакой внешней работы (нет перемещения внешних тел). Но для идеального газа $\Delta U = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$, следовательно, при расширении в пустоту температура идеального газа не меняется, а его объем V увеличивается вдвое. Используя формулу (26.6), получим, что изменение энтропии газа будет равно

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln 2V - \frac{m}{\mu} R \ln V = \frac{m}{\mu} R \ln 2 > 0. \quad (26.7)$$

Мы опять получили, что при необратимом адиабатическом процессе энтропия системы растет.

Пример 3. Рассмотрим еще один пример неравновесного процесса: взаимную диффузию газов. Пусть цилиндр опять разделен перегородкой на две равные части объемом V каж-

дая и пусть слева находится N молекул идеального газа первого сорта, а справа — N молекул второго сорта. Затем перегородку убирают, и газы перемешиваются. Подсчитаем, как при этом изменяется энтропия системы. Если рассматривать молекулы каждого сорта отдельно, что можно делать для идеального газа, то энтропия молекул каждого сорта изменится на величину ΔS , определяемую формулой (26.7). (Можно считать, что газ каждого сорта расширяется в пустоту.) Суммарное изменение энтропии тогда будет следующим:

$$\Delta S = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) R \ln 2 > 0. \quad (26.8)$$

Обратим внимание на тот факт, что из (26.8) вытекает рост энтропии даже тогда, когда смешиваются одинаковые молекулы $\mu_1 = \mu_2$. Но если молекулы одинаковы и по обе стороны перегородки давление одинаковое, то состояние системы при диффузии не меняется, а следовательно, не меняется и ее энтропия. На этот парадокс обратил внимание Гиббс, и он называется парадоксом Гиббса. Для того чтобы снять этот парадокс, при подсчете энтропии идеального газа надо учесть неразличимость частиц. Если они все различны, то их можно переставлять, заменяя друг другом. Число перестановок M равно $N!$. Мера неопределенности, связанная с тем, какая имеется частица и вместо какой, определяется формулой (25.2). Учитывая, что для больших значений $M = N! \approx N^N$ (формула Стирлинга), получим

$$S_{об} = k \ln M \approx kN \ln N.$$

Это так называемая обменная неопределенность. Она учтена в формуле (25.10). Если же частицы неразличимы, то обменную неопределенность учитывать не надо, так как перестановки ничего не меняют. В этом случае из (25.10) следует вычесть $S_{об}$. Физическая энтропия будет равна

$$S_{физ} = kN \ln V + \frac{3}{2} kN \ln T + S_0 - S_{об}. \quad (26.9)$$

Подставляя $S_{об}$ в (26.9), получим

$$\begin{aligned} S_{физ} &= kN \ln V + \frac{3}{2} kN \ln T + S_0 - kN \ln N = \\ &= kN \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} kN \ln T + S_0, \end{aligned}$$

но $N/V = n$ — это число частиц в единице объема. Окончательно энтропия примет вид

$$S_{физ} = \frac{3}{2} kN \ln T - kN \ln n + S_0. \quad (26.10)$$

Формула (26.10) снимает парадокс Гиббса. Если слева и справа от перегородки был один и тот же газ, имеющий одну и ту же концентрацию, то при снятии перегородки концентрация n не меняется, поэтому не меняется и энтропия системы.

Заметим, что с учетом обменной энтропии формула (25.15) переписывается так:

$$S = -k \int w(z) \{ \ln [N! w(z) h^{3N}] \} dz. \quad (26.11)$$

Пример 4. Пусть имеется цилиндр, разделенный перегородкой на две равные части объемом V каждая, и пусть слева и справа от перегородки находится один и тот же идеальный газ при температуре T . Плотность частиц слева n_{10} , а справа — n_{20} . Перегородку убирают. Подсчитаем, как изменится энтропия системы. Для этого воспользуемся формулой (26.10).

В начальный момент энтропия газа слева равнялась

$$S_{10} = \frac{3}{2} k N_1 \ln T - k n_{10} V \ln n_{10} + S_{01},$$

а справа

$$S_{20} = \frac{3}{2} k N_2 \ln T - k n_{20} V \ln n_{20} + S_{02}.$$

После того как перегородку убрали, суммарное количество молекул $N_1 + N_2 = n_{10} V + n_{20} V$ не изменилось, а концентрация стала такой:

$$\frac{N_1 + N_2}{2V} = \frac{n_{10} + n_{20}}{2}.$$

Суммарная энтропия после выравнивания концентраций стала равна

$$S = \frac{3}{2} k (N_1 + N_2) \ln T - k (n_{10} + n_{20}) V \ln \left(\frac{n_{10} + n_{20}}{2} \right).$$

Изменение энтропии равно

$$\Delta S = S - S_{10} - S_{20} = 2kV \left[\frac{n_{10} \ln n_{10} + n_{20} \ln n_{20}}{2} - \frac{n_{10} + n_{20}}{2} \ln \left(\frac{n_{10} + n_{20}}{2} \right) \right].$$

Если обозначить $n \ln n = f(n)$, то выражение в квадратных скобках можно записать

$$\frac{f(n_{10}) + f(n_{20})}{2} - f\left(\frac{n_{10} + n_{20}}{2}\right).$$

Поскольку $f''(n) = \frac{1}{n} > 0$ при $n > 0$, то функция $f(n)$ вогнутая и указанная разность положительна, т. е. $\Delta S > 0$.

Как мы видим, в полном согласии со вторым законом термодинамики энтропия при необратимом процессе без теплообмена с окружающими телами растет.

Мы рассмотрели несколько примеров необратимых процессов. Второй закон термодинамики утверждает, что процесс, обратный необратимому, спонтанно происходить не может. Для того чтобы его провести, следует затратить работу. В связи с этим Максвелл придумал парадокс.

Он представил себе сосуд, разделенный пополам перегородкой, в которой есть маленькое окошечко, закрываемое дверкой. Его можно произвольно открывать или закрывать. Пускай у дверки сидит какой-то чертик (демон) и управляет дверкой. Дверка может двигаться без трения, и на открывание и закрывание дверки не надо затрачивать работу. Пусть демон так управляет дверкой, что слева направо пропускает только молекулы, имеющие большую скорость, а справа налево — медленные молекулы. В результате такой деятельности демона температура газа справа будет расти, а слева уменьшаться. Итак, мы видим, что демон не совершает никакой работы, а энтропия газа уменьшается. Такой процесс противоречит второму закону термодинамики. В чем же дело?

Демон Максвелла подводит нас к вопросу о связи информации с энтропией. Для того чтобы демон правильно открывал и закрывал дверку, он должен получать информацию о том, какая молекула подлетает. Следовательно, подвод информации существенно влияет на справедливость второго закона термодинамики в обычной формулировке.

Для того чтобы записать второй закон термодинамики с учетом подводимой информации, разберем следующий простой пример. Пусть имеется длинная трубка, посередине которой находится идеальная задвижка. Используя ее, мы можем без совершения работы делить объем трубки на две равные части. Пусть сначала задвижка открыта, и в трубке находится одна молекула. Распределение Гиббса для нее соответствует температуре T . Вероятность того, что частица находится в левой половине трубки, равна вероятности того, что она находится справа, и равна $1/2$. Пусть нам безошибочно говорят о том, где находится частица, при этом нам сообщают количество информации

$$I = 1 \text{ бит} = \ln 2 \text{ нат}. \quad (26.12)$$

Вставим заслонку, пусть при этом частица находится слева. Слева на поршень действует импульс силы со стороны одной частицы. Температура, соответствующая распределению этой частицы остается равной T . Далее начнем медленно передвигать поршень вправо, пока он не займет крайнее правое положение. После этого получим такое же состояние,

что и вначале, до того, как пришла информация. Этот процесс можно совершать любое число раз, скажем m раз. При этом газ совершит работу

$$A = mp_0 V_0 \ln \frac{2V}{V} = mp_0 V_0 \ln 2.$$

По закону Клапейрона — Менделеева для одной молекулы $p_0 V_0 = kT$, подставляя это выражение в предыдущую формулу, получим

$$A = mkT \ln 2.$$

Эта работа получена из тепловой энергии. Второй закон термодинамики запрещает такое превращение теплоты в работу. Мы видим, (см. (26.12)), что эту работу мы получили за счет прихода извне информации, причем справедливо соотношение

$$A = kTI,$$

где I выражается в натах.

Теперь мы можем записать второй закон термодинамики с учетом информации следующим образом. Если подошла информация ΔI , то

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} - k\Delta I. \quad (26.13)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, а информация ΔI измеряется в натуральных единицах (натах). Константа k очень мала, поэтому, чтобы существенно изменить энтропию, необходимо передать системе очень большое количество информации.

Попробуем заменить демона Максвелла автоматом. Не сможем ли мы при этом создать вечный двигатель второго рода? Оказывается, что нет. Для того чтобы автомат мог получить количество информации, равное ΔI , нужно затратить работу

$$A \geq kT\Delta I_{\text{нат.}}$$

Доказательство этого утверждения можно найти в [8]. В итоге, суммируя два процесса, мы не получим выигрыша в работе.

В заключение этого параграфа остановимся на вопросе о так называемой тепловой смерти вселенной. Этот вопрос возник после того, как был открыт второй закон термодинамики, который говорит о том, что в замкнутых системах возможны только такие процессы, при которых энтропия возрастает. Следовательно, процессы как бы несимметричны во

времени. Прямое течение времени и обратное неравноправны. Получается, что вселенная в некотором смысле вырождается. Например, если пружины в начальный момент находились в разной степени сжатия, то в процессе эволюции степень сжатия пружин в среднем выравнивается. Эти представления, естественно, пришли в противоречие с теми представлениями о пространстве и времени, которые существовали в то время. Большинство ученых считали, что мир бесконечен в пространстве и во времени (в прошлом). Естественно, хотелось думать, что он имеет также бесконечную будущность. Второй закон термодинамики нарушил эту концепцию, утверждая, что с течением времени система не будет подобна сама себе. Возникло мнение, что мир идет к тепловой смерти, что неоткуда будет брать энергию для жизни, и все живое умрет.

Выдвигались различные теории, пытающиеся опровергнуть гипотезу тепловой смерти вселенной. В частности, Больцман рассуждал так: хотя согласно второму закону термодинамики система и приходит в равновесное состояние, в ней возможны флуктуации, т. е. происходят эпизодические процессы, при которых энтропия уменьшается. И вот мы сейчас живем как раз в период такой гигантской флуктуации. Все давно когда-то выравнилось, но потом вдруг случайно возникло нарушение однородности, которое в настоящее время рассасывается, хотя априорная вероятность такого нарушения очень мала.

Что можно думать сейчас о тепловой смерти вселенной? Надо сказать, что этот вопрос выглядит несколько надуманным, потому что современные данные астрофизики и космологии совершенно не согласуются с теми взглядами, которые были в прошлом веке. Современные данные говорят, что вселенная далека от стабильности, от состояния, к которому можно было бы применять законы термодинамики. Так называемое красное смещение света, приходящего от удаленных галактик, говорит, что галактики разбегаются, вселенная расширяется. Если вселенная расширяется, то как можно говорить о тепловом равновесии? Следовательно, второй закон термодинамики применять к таким системам нельзя.

В процессе расширения вселенной с течением времени в единице объема будет находиться все меньше и меньше энергии (закон сохранения энергии всегда выполняется). И тогда «смерть» вселенной наступит уже вследствие первого закона термодинамики. Может быть, вселенная не расширяется, а пульсирует или ведет себя каким-либо другим образом. Значит, при рассмотрении вопроса о тепловой смерти вселенной нужно пользоваться не столько данными термодинамики, сколько данными астрофизики и космологии.

§ 27. Обоснование второго закона термодинамики

После открытия второго закона термодинамики физики старались осмыслить его с точки зрения механики. Трудности этого осмысливания заключаются в том, что уравнения механики обратимы во времени. Действительно, при замене t на $-t$ скорость точки меняется на обратную $\dot{x} \rightarrow -\dot{x}$, а ускорение $\ddot{x}$ остается неизменным. Поэтому второй закон Ньютона $m\ddot{x} = f$ остается неизменным.

Легко показать, что и уравнения Гамильтона также обратимы во времени. Возьмем уравнение Гамильтона

$$\dot{p}_\alpha = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha}, \quad \dot{q}_\alpha = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \quad (27.1)$$

и поменяем в них dt на $-dt$, q_α на q_α , p_α на $-p_\alpha$. Нетрудно видеть, что при этом уравнения Гамильтона (27.1) не изменятся, если функция Гамильтона является четной по импульсам: $\mathcal{H}(q, p) = \mathcal{H}(q, -p)$.

Если есть частица, имеющая в момент времени t_0 обобщенные координаты и импульсы q_0 и p_0 , а в момент t_1 соответственно q и p , и мы хотим, «повернув время вспять», вернуть ее в исходное состояние, то мы должны оставить неизменными координаты q и поменять на обратные импульсы: $p \rightarrow -p$.

Итак, законы механики обратимы во времени, а второй закон термодинамики утверждает, что процессы в термодинамической системе, состоящей из большого числа частиц, необратимы во времени.

Можно ли вывести второй закон термодинамики, исходя только из механических представлений? Оказывается, что этого сделать нельзя. Необходимо сделать некоторые дополнительные предположения статистического характера, о которых речь пойдет ниже.

Сформулируем несколько несложных теорем.

Теорема 1. В случае изолированной системы производная от энтропии по времени равна нулю:

$$\frac{dS}{dt} = 0. \quad (27.2)$$

Доказательство. Мы знаем, что энтропия определяется выражением (24.8)

$$S = -k \int w(z) \ln w(z) dz + S_0.$$

Мы знаем также, что плотность распределения вероятности изменяется со временем согласно уравнению Лиувилля (8.6)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{\alpha=1}^n \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \frac{\partial w}{\partial q_\alpha} \right) = \{ \mathcal{H}, w \}.$$

Далее знак суммы будем опускать и будем подразумевать, что по двум одинаковым индексам производится суммирование.

Используя уравнение Лиувилля (8.6), найдем производную

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -k \int [1 + \ln w(z)] \frac{\partial w}{\partial t}(z) dz. \quad (27.3)$$

Подставляя (8.6) в (27.3), получим

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -k \int [1 + \ln w] \left[\frac{\partial w}{\partial p_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} - \frac{\partial w}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \right] dz. \quad (27.4)$$

Обозначим $w \ln w = f$ и заметим, что $1 + \ln w = \frac{df}{dw}$. Далее, учитывая равенства

$$(1 + \ln w) \frac{\partial w}{\partial p_\alpha} = \frac{df}{dw} \frac{\partial w}{\partial p_\alpha} = \frac{\partial f}{\partial p_\alpha}, \quad (27.5)$$

из (27.4) получим

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -k \int \left[\frac{\partial f}{\partial p_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} - \frac{\partial f}{\partial q_\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \right] dz. \quad (27.6)$$

Под знаком интеграла мы получили скобку Пуассона от функций f и $\mathcal{H}$. Теперь заметим, что $dz = \prod_{\alpha=1}^N dq_\alpha dp_\alpha$, а следовательно, многомерный интеграл (27.6) содержит одномерные, которые легко берутся, например,

$$\int \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} dp_\alpha \int \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} dq_\alpha = [f]_{p_\alpha=-\infty}^{p_\alpha=\infty} \cdot [\mathcal{H}]_{q_\alpha=-\infty}^{q_\alpha=\infty}.$$

В результирующее выражение будут входить значения функций f и $\mathcal{H}$ при бесконечных значениях координат и импульсов. Но так как мы пользуемся нормированной плотностью распределения вероятности $w(z)$, которая на бесконечности обращается в нуль, то и $f=0$ на бесконечности. Следовательно, и интеграл в правой части (27.6) равен нулю. Теорема доказана.

Итак, согласно доказанной нами теореме $\partial S / \partial t = 0$, и мы не получили никакой необратимости. Это и понятно, так как в нашем рассуждении прямое и обратное время были равноправны. Чтобы вывести утверждения второго закона термодинамики, нужно сделать дополнительное предположение статистического характера.

Рассмотрим вспомогательные плотности распределения вероятности такого вида:

$$w_\alpha(z) = \exp \left\{ \Gamma(\vec{\alpha}) - \sum_{i=1}^r \alpha_i B_i(z) \right\}, \quad (27.7)$$

где $\vec{\alpha} = \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r\}$ — набор внешних термодинамических параметров, а $B_i(z)$ — внутренние параметры. Предположим, что первый из внутренних термодинамических параметров $B_i(z)$ является функцией Гамильтона рассматриваемой механической системы $B_1(z) = \mathcal{H}(z)$. Если в (27.7) положить все α_i , кроме α_1 , равными нулю, то мы получим распределение Гиббса

$$\omega(z) = \exp \left\{ \Gamma(\alpha_1) - \frac{1}{kT} \mathcal{H}(z) \right\}, \quad \alpha_1 = \frac{1}{kT}.$$

Вернемся к общему случаю. Функция $\Gamma(\vec{\alpha})$, входящая в (27.7), определяется из условия нормировки

$$\Gamma(\vec{\alpha}) = -\ln \int e^{-\sum_{i=1}^r \alpha_i B_i(z)} dz. \quad (27.8)$$

Рассмотрим среднее значение

$$A_i(\vec{\alpha}) = \langle B_i(z) \rangle = \int B_i(z) \omega_{\vec{\alpha}}(z) dz \quad (27.9)$$

внутреннего термодинамического параметра $B_i(z)$.

Учитывая (27.8), нетрудно получить, что среднее значение (27.9) можно представить через $\Gamma(\vec{\alpha})$:

$$A_i(\vec{\alpha}) = \frac{\partial \Gamma(\vec{\alpha})}{\partial \alpha_i}. \quad (27.10)$$

В самом деле, продифференцировав (27.8) по $\vec{\alpha}$, убеждаемся в справедливости (27.10).

Энтропию, соответствующую распределению (27.7), обозначим $S_{\vec{\alpha}}$. Заметим, что энтропия задается формулой (24.8).

Теорема 2. Если зафиксировать r средних значений A_i внутренних термодинамических параметров, а также учесть интеграл нормировки и искать максимум энтропии, то он достигается при плотности распределения вероятностей вида (27.7), где α_i выражаются через A_i при помощи (27.10). Иными словами, распределение вероятностей (27.7) является экстремальным.

Доказательство этой теоремы дано в приложении II.

Следующая теорема содержит доказательство одной из формулировок II закона термодинамики.

Теорема 3. Пусть имеется изолированная механическая система, описываемая функцией Гамильтона $\mathcal{H}(z)$, и пусть состояние системы изменяется со временем, причем средние значения внутренних термодинамических параметров

A_i меняются от начальных значений A_{i0} до конечных значений A_{i1} . Если выполнены два условия: 1) начальное состояние описывается плотностью распределения вероятности вида (27.7), 2) уравнения

$$A_{i1} = \frac{\partial \Gamma(\vec{\alpha})}{\partial \alpha_i} \quad (27.11)$$

при любых A_{i1} имеют решение, которое обозначим $\vec{\alpha}(\vec{A}_1)$, то приращение энтропии неотрицательно:

$$S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_1)} - S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_0)} \geq 0. \quad (27.12)$$

Заметим, что обе энтропии $S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_0)}$ и $S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_1)}$ построены на основе одной и той же формулы (24.8), но в нее входят различные функции распределения вероятностей $\omega_{\vec{\alpha}}(z)$ класса (27.7).

Доказательство. Согласно условию 1 теоремы 3 в начальный момент времени t_0 система описывается плотностью распределения вероятностей $\omega_{\vec{\alpha}(\vec{A}_0)}$ вида (27.7), которой соответствует энтропия $S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_0)}$.

Пусть теперь в момент t_1 система приходит в новое состояние с другими значениями внутренних термодинамических параметров $\vec{A}_1$, при этом она будет описываться плотностью распределения вероятностей $\omega(z, t_1)$, которая, вообще говоря, не обязательно относится к классу распределений (27.7), а следовательно, не обязательно экстремальна. В силу теоремы 1 для рассматриваемой замкнутой системы энтропия остается постоянной, а следовательно, энтропия, соответствующая распределению вероятностей $\omega(z, t_1)$, равна $S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_0)}$.

Используя условие 2 теоремы 3, можно найти параметры α_i , соответствующие новым средним значениям внутренних термодинамических параметров A_{i1} , и по ним построить плотность распределения вероятностей $\omega_{\vec{\alpha}(\vec{A}_1)}$ вида (27.7). Соответствующая ей энтропия равна $S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_1)}$.

В силу теоремы 2 энтропия $S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_1)}$ максимальна. Она не меньше энтропии всех распределений, имеющих те же средние значения $\vec{A}_1$, в частности энтропии распределения $\omega(z, t_1)$. Ему соответствует энтропия $S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_0)}$. Поэтому

$$S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_1)} \geq S_{\vec{\alpha}(\vec{A}_0)}.$$

Теорема доказана.

Теорема 3 доказывает необратимость процессов, протекающих в замкнутых механических системах, состоящих из

большого числа частиц. Покажем это. Пусть в момент времени t_0 обобщенные координаты и импульсы всех частиц имеют начальные значения q_0 и p_0 , а система описывается распределением вероятности $w_{\alpha(A_0)}$ и соответствующей ему энтропией $S_{\alpha(A_0)}$. В момент времени t_1 обобщенные координаты и импульсы всех частиц будут равны q_1 , p_1 , а система описывается распределением $w(z, t_1)$. Мы хотим вернуть нашу систему в исходное состояние, тогда момент времени t_1

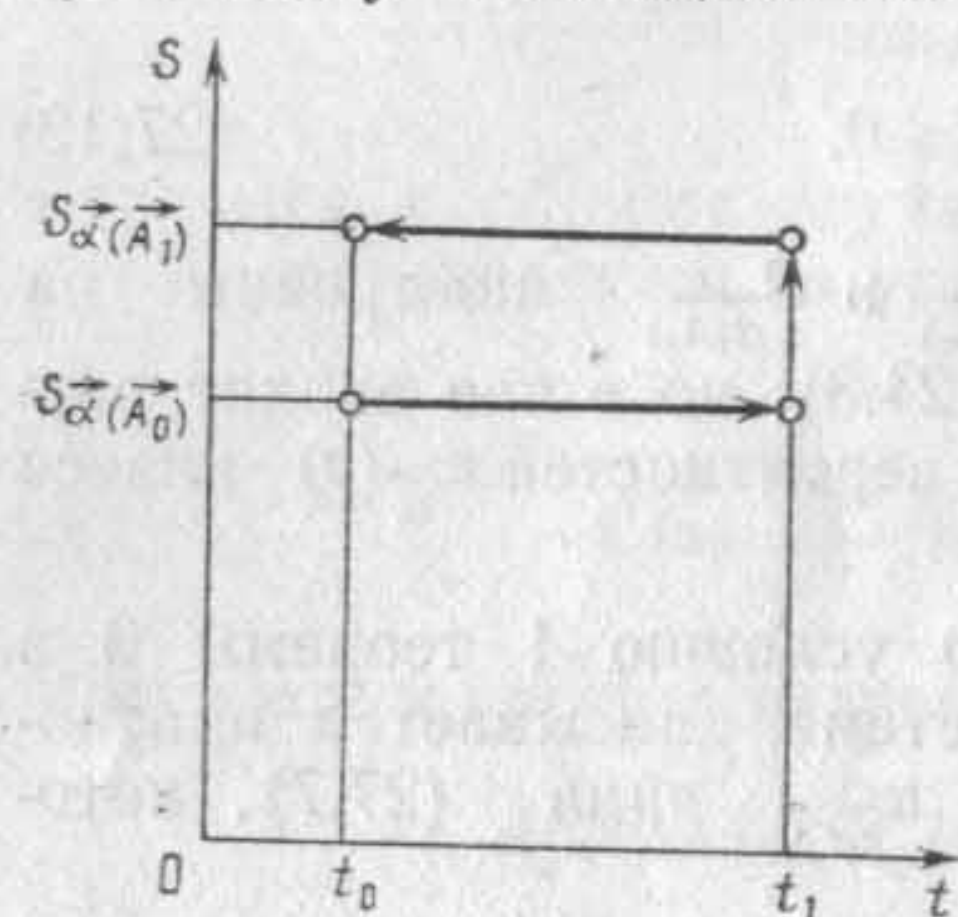


Рис. 35

будет для обратного процесса начальным (см. рис. 35). С точки зрения механики для того, чтобы вернуть систему в начальное состояние с координатами q_0 и импульсами p_0 , мы должны поменять q_1 на q_0 , а p_1 на $-p_1$ и приготовить плотность распределения вероятности $w(z, t_1)$. Однако практически мы не можем распоряжаться таким числом переменных, а можем, например, следить за параметрами $\vec{A}$, число которых много меньше числа динамических переменных z . Поэтому в момент времени t_1 мы можем задавать распределение вероятностей $w(z, \vec{A})$ зависящим только от параметров $\vec{A}$, за которыми мы следим. Так как вместо распределения $w(z, t_1)$ мы вынуждены при «обратном течении времени» брать другое распределение, то, подходя к моменту времени t_0 , мы получаем другую энтропию, следовательно, процесс необратимый.

Предположение, что в момент времени t_1 распределение вероятностей имеет вид (27.7), и есть то дополнительное предположение статистического характера, которое нужно принять для обоснования второго закона термодинамики.

Коснемся вопроса об обоснованности экспоненциального распределения (27.7) в пункте 1 теоремы 3. Оно, подобно распределению Гиббса, обладает свойством устойчивости. Экспоненциальное распределение (27.7) для больших систем эквивалентно любому другому распределению $w(z, \vec{A})$ подобно тому, как каноническое распределение эквивалентно микроканоническому распределению Гиббса для больших систем. Эквивалентность понимается в смысле идентичности распределений для малых подсистем большой системы.

Пример. Предположим, что у нас есть два одинаковых тела, имеющих некоторую постоянную теплоемкость C . Пер-

вое тело находится при температуре T_{10} , а второе — при температуре T_{20} . Эти тела приводятся в тепловой контакт, и, как указывалось в § 26 (пример 1), после установления теплового равновесия они будут иметь температуру $\Theta = (T_{10} + T_{20})/2$.

Воспользуемся доказанной выше теоремой 3 и покажем, что энтропия системы увеличивается. Пусть гамильтонианы первого и второго тела заданы: $\mathcal{H}_1(z^{(1)})$ и $\mathcal{H}_2(z^{(2)})$. Тогда первое тело описывается плотностью распределения вероятности Гиббса

$$w(z^{(1)}) = C_1 e^{-\mathcal{H}_1(z^{(1)})/kT_{10}},$$

а второе — аналогичным распределением

$$w(z^{(2)}) = C_2 e^{-\mathcal{H}_2(z^{(2)})/kT_{20}}.$$

Так как к начальному моменту времени тела не взаимодействуют, совместная плотность распределения вероятности для них равна

$$w(z^{(1)} z^{(2)}) = C_1 C_2 e^{-\frac{\mathcal{H}_1(z^{(1)})}{kT_{10}} - \frac{\mathcal{H}_2(z^{(2)})}{kT_{20}}}. \quad (27.13)$$

В конечный момент, после установления теплового равновесия, система будет описываться плотностью распределения вероятности Гиббса

$$w(z^{(1)} z^{(2)}) = C e^{-\frac{\mathcal{H}_1(z^{(1)}) + \mathcal{H}_2(z^{(2)})}{k\Theta}}. \quad (27.14)$$

Нетрудно видеть, что оба распределения (27.13) и (27.14) относятся к классу распределений (27.7). Действительно, введем следующие внутренние термодинамические параметры

$$B_1(z) = \mathcal{H}_1(z^{(1)}) + \mathcal{H}_2(z^{(2)}); \quad B_2(z) = \mathcal{H}_1(z^{(1)}) - \mathcal{H}_2(z^{(2)}). \quad (27.15)$$

Тогда для распределения (27.13) значения α_1 и α_2 будут следующими:

$$\alpha_1(A_0) = \frac{1}{2k} \left(\frac{1}{T_{10}} + \frac{1}{T_{20}} \right), \quad \alpha_2(A_0) = \frac{1}{2k} \left(\frac{1}{T_{10}} - \frac{1}{T_{20}} \right), \quad (27.16)$$

а для распределения (27.14)

$$\alpha_1(A_1) = 1/k\Theta, \quad \alpha_2(A_1) = 0. \quad (27.17)$$

Итак, мы видим, что как начальное распределение (27.13), так и конечное (27.14) можно представить в виде (27.7), а именно

$$w(z) = C e^{-\alpha_1 B_1(z^{(1)}) - \alpha_2 B_2(z^{(2)})}, \quad (27.18)$$

где параметры α_i для начального и конечного состояний определены выражениями (27.16) и (27.17).

Мы видим, что для рассматриваемой системы выполнены условия теоремы 3, а это означает, что энтропия системы возрастает. Тот же результат был получен в § 26. Заметим, что ход проведенных рассуждений не изменится, если теплоемкости тел зависят от температуры.

§ 28. Условная энтропия

Условная энтропия тесно связана с условной вероятностью, введенной нами в § 4. Рассмотрим меру неопределенности для двух случайных величин ξ и η , т. е. энтропию

$$S_{\xi\eta} = -k \langle \ln \omega(\xi, \eta) \rangle. \quad (28.1)$$

Эта формула соответствует формуле (25.15), где постоянная Планка положена равной единице. Воспользовавшись определением плотности распределения вероятностей (4.18), получим

$$S_{\xi\eta} = -k \langle \ln \omega(\xi) \rangle - k \langle \ln \omega(\eta|\xi) \rangle = S_{\xi} + S_{\eta|\xi}. \quad (28.2)$$

Здесь первое слагаемое — энтропия, приходящаяся на переменную ξ и описывающая неопределенность, содержащуюся в ξ , а второе называется условной энтропией. Она описывает усредненную по ξ неопределенность, имеющуюся в η при условии, что значение ξ задано. Подробнее:

$$\begin{aligned} S_{\eta|\xi} &= -k \int \int [\ln \omega(\eta|\xi)] \omega(\eta|\xi) \omega(\xi) d\eta d\xi = \\ &= -k \int \omega(\xi) S_{\eta}(|\xi) d\xi, \end{aligned} \quad (28.3)$$

где

$$S_{\eta}(|\xi) = -k \int \omega(\eta|\xi) \ln \omega(\eta|\xi) d\eta \quad (28.4)$$

является функцией ξ и есть мера неопределенности, содержащаяся в η при фиксированном значении ξ .

Введем условную энтропию для одного важного частного случая. Рассмотрим систему, характеризующуюся распределением $\omega(z)$ в фазовом пространстве, и пусть у нас есть только информация о внутренних термодинамических параметрах $\vec{B}(z)$. Если мы зафиксируем внутренние параметры $\vec{B}(z)$, то мы еще не зафиксируем точку в фазовом пространстве z , так как переменных z много больше, чем $B_i(z)$. Преобразование от z и $\vec{B}$ является сильно вырожденным. Дополним переменные $\vec{B}$ новыми переменными так, чтобы выполнялись два условия: 1) переход от переменных z к переменным $(\vec{B}, \xi)$ является невырожденным, 2) якобиан этого преобразования равен 1.

Мы можем от переменных z в функции распределения $\omega(z)$ перейти к переменным $\vec{B}, \xi$; тогда получим, что совместная функция распределения $\omega(\vec{B}, \xi)$ зависит от двух сортов случайных величин: от выделенных нами ранее внутренних термодинамических параметров $\vec{B}$ и от дополнительных переменных ξ . Можно рассматривать полную энтропию этих двух случайных величин (см. (28.2)):

$$S_{\vec{B}, \xi} = S_{\vec{B}} + S_{\xi|\vec{B}} \quad (28.5)$$

и условную энтропию переменных ξ при фиксированных $\vec{B}$ (28.4)

$$S_{\xi}(|\vec{B}) = -k \int \omega(\xi|\vec{B}) \ln \omega(\xi|\vec{B}) d\xi, \quad (28.6)$$

а также ее среднее значение (28.3)

$$S_{\xi|\vec{B}} = \int S_{\xi}(|\vec{B}) \omega(\vec{B}) d\vec{B}. \quad (28.7)$$

В (28.6) в силу малости числа внутренних термодинамических параметров $\vec{B}$ по сравнению с полным числом описывающих систему переменных z справедливо неравенство $S_{\vec{B}} \ll S_{\xi|\vec{B}}$. Действительно, $S_{\vec{B}} \sim kr$, а $S_{\xi|\vec{B}} \approx kN$ и $r \ll N$. Следовательно, можно считать, что $S_{\xi|\vec{B}} \approx S_{\xi|\vec{B}}$, или условная энтропия большой системы практически совпадает с ее полной энтропией.

Формулой (28.7) мы воспользуемся в следующем параграфе.

§ 29. Микронарушения второго закона термодинамики

Рассмотрим некоторую изолированную систему, описываемую гамильтонианом $\mathcal{H}(z)$ и имеющую энергию E . Как мы знаем, такая система описывается микроканоническим распределением

$$\omega(z) = C \delta(\mathcal{H}(z) - E). \quad (29.1)$$

Аппроксимируем δ -функцию следующей функцией:

$$\theta_\epsilon(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } 0 \leq x \leq \epsilon, \\ 0 & \text{во всех других точках.} \end{cases}$$

Тогда (29.1) примет вид

$$\omega(z) = C \theta_\epsilon(\mathcal{H}(z) - E). \quad (29.2)$$

Перейдем теперь от канонических переменных z к переменным $\vec{B}, \xi$, введенным в предыдущем параграфе, и подсчи-

таем условную вероятность $w(\xi|\vec{B})$. По определению (4.18) она равна

$$w(\xi|\vec{B}) = \frac{C\theta_\varepsilon[\mathcal{H}(\vec{B}, \xi) - E]}{w(\vec{B})}, \quad (29.3)$$

где

$$w(\vec{B}) = C \int \theta_\varepsilon[\mathcal{H}(\vec{B}, \xi) - E] d\xi. \quad (29.4)$$

Найдем условную энтропию по формуле (28.6):

$$S_\varepsilon(|\vec{B}) = -k \int [\ln C \theta_\varepsilon[\mathcal{H}(\vec{B}, \xi) - E] - \ln w(\vec{B})] w(\xi|\vec{B}) d\xi. \quad (29.5)$$

Второе слагаемое в квадратных скобках не зависит от ξ , поэтому можно вынести $\ln w(\vec{B})$ за знак интеграла, останется интеграл нормировки плотности распределения вероятности $w(\xi|\vec{B})$, равный единице.

Рассмотрим теперь первое слагаемое. Функция $\theta_\varepsilon(\mathcal{H} - E)$ принимает лишь два значения. Там, где $\theta_\varepsilon = 0$, подынтегральное выражение равно нулю. Там, где $\theta_\varepsilon = 1$, $\ln C \theta_\varepsilon = \ln C$. Эта величина также не зависит от ξ , и ее можно вынести за знак интеграла. Поэтому окончательно

$$S_\varepsilon(|\vec{B}) = -k \ln C + k \ln w(\vec{B}). \quad (29.6)$$

Из (29.6) получим парциальную плотность распределения вероятности $w(\vec{B})$ в виде

$$w(\vec{B}) = C e^{S_\varepsilon(|\vec{B})/k}. \quad (29.7)$$

На связь плотности распределения вероятности с энтропией впервые указал Больцман, хотя он и не выписал формулу, аналогичную (29.7). Впервые она была написана Планком в виде

$$S = k \ln W, \quad (29.8)$$

где W — так называемая «термодинамическая вероятность». Термин «условная энтропия» при этом не применялся.

Сравнивая (29.8) и (29.6), мы видим, что $W = w(\vec{B})/C$. Отметим, что в (29.7) входит та же самая нормировочная постоянная C , что и в (29.2). Чтобы вскрыть ее физический смысл, подставим (29.2) в формулу (28.1) для энтропии. Получим

$$S = -k \ln C - k \int \ln \theta_\varepsilon C \theta_\varepsilon[\mathcal{H}(z) - E] dz.$$

Последний член здесь равен нулю, так как при $\theta_\varepsilon = 1$ исчезает первый сомножитель в подынтегральном выражении, а при $\theta_\varepsilon = 0$ — второй. Итак, мы получили, что $C = e^{-S/k}$. Подставляя это значение в (29.7), получаем

$$w(\vec{B}) = e^{-\frac{S - S(\vec{B})}{k}}. \quad (29.9)$$

Здесь для краткости $S_\varepsilon(|\vec{B})$ записано как $S(\vec{B})$. Формула (29.9) согласно предыдущему справедлива при любом значении ε , следовательно, она справедлива и в пределе при $\varepsilon \rightarrow 0$, когда имеет место точная формула (29.1).

Получим некоторые следствия из формулы (29.7). Пусть имеется некоторая система, описываемая внутренним термодинамическим параметром B . Зная энтропию, мы знаем стационарное распределение вероятности. Примерный его вид показан на рис. 36. Предположим, что в начальный момент времени значение параметра B равно его наивероятнейшему значению $B_{\max}$, $B(t_0) = B_{\max}$. Следовательно, согласно (29.7) энтропия $S(B_{\max})$ такого значения максимальна. В начальный момент времени распределение вероятности $w(B)$ имеет вид дельта-функции:

$$w(B) = C' \delta(B - B_{\max}).$$

Это распределение не является стационарным, со временем оно будет меняться и перейдет в (29.7). Что при этом произойдет? В начальный момент времени значение параметра B точно фиксировано и равно $B_{\max}$. В конечный момент времени, удаленный от начального, значение параметра B может не равняться $B_{\max}$, поскольку возможные значения B описываются распределением (29.7), которое отлично от нуля и при $B \neq B_{\max}$. При конечном значении $B \neq B_{\max}$ энтропия меньше, чем в начальный момент. Заметим, что наша система не обменивается энергией с другими телами, но энтропия в ней тем не менее уменьшается, что противоречит второму закону термодинамики. Оценим, на какую величину может уменьшаться энтропия. Естественно рассматривать такие конечные значения параметра B_k , которые имеют вероятность $w(B_k)$, сравнимую с вероятностью значения $B_{\max}$, т. е.

$$w(B_k)/w(B_{\max}) \sim 1. \quad (29.10)$$

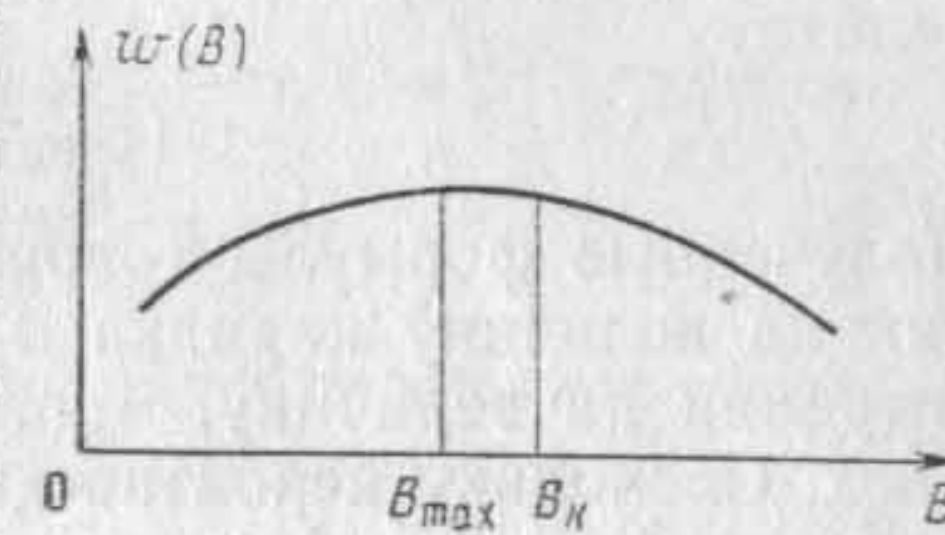


Рис. 36

Подставляя в (29.10) $w(B_K)$ и $w(B_{\max})$, выраженные при помощи (29.7), получим

$$\frac{S(B_K) - S(B_{\max})}{k} \sim 1,$$

или

$$S(B_{\max}) - S(B_K) \sim k. \quad (29.11)$$

Из (29.7) нетрудно также получить, что при $S(B_{\max}) - S(B_K) \gg k$ отношение вероятностей $w(B_{\max})/w(B_K)$ очень велико:

$$w(B_{\max})/w(B_K) \gg 1.$$

Полученные формулы говорят о том, что уменьшение энтропии на величину порядка k весьма вероятно, но уменьшение энтропии на величину, много большую k , весьма мало вероятно. Поскольку вероятности нарушения второго закона термодинамики весьма малы, мы называем их микронарушениями.

Учитывая возможность рассмотренных микронарушений второго закона термодинамики, последний можно сформулировать так:

Запрещены все процессы, для которых

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} - \Delta S \gg k. \quad (29.12)$$

Наблюдать микронарушения второго закона термодинамики экспериментально не очень легко, так как постоянная Больцмана k мала. Рассмотрим несколько примеров применения формулы (29.7).

Пример 1. Рассмотрим некоторый объем V , в котором находится N молекул идеального газа. Разобьем его воображаемой перегородкой на две равные части и зададимся вопросом: может ли случиться так, что все молекулы соберутся сразу в одной половине сосуда? Выберем в качестве внутреннего термодинамического параметра B_1 число молекул в левой половине сосуда $B_1 = N_1(z)$. Это число зависит от координат молекул, т. е. от части фазовых переменных z , а следовательно, может быть выбрано в качестве внутреннего термодинамического параметра.

Подсчитаем энтропию $S(N_1)$ состояния с фиксированным N_1 . Для этого воспользуемся формулой (25.4) при $M = M(N_1)$. Сколькими способами можно осуществить такую ситуацию, что N_1 молекул из N находятся в левой половине сосуда? Легко видеть, что число способов равно $M(N_1) = C_N^{N_1} = N! / N_1! (N - N_1)!$. Каждое из $M(N_1)$ состояний

можно называть микросостоянием, а их совокупность, описывающую состояние с фиксированным N_1 , можно называть макросостоянием. Подставляя M в (25.4), найдем энтропию

$$S(N_1) = k \ln M = k \ln \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}. \quad (29.13)$$

Подставляя (29.13) в (29.7), получим

$$w(N_1) = C e^{S(N_1)/k} = C \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}. \quad (29.14)$$

Подсчет нормировочной постоянной дает $C = 2^{-N}$, так что

$$w(N_1) = 2^{-N} \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}. \quad (29.15)$$

Положив в (29.15) $N_1 = 0$, найдем вероятность того, что все частицы газа соберутся в одной половине сосуда:

$$w(0) = 2^{-N}.$$

Мы видим, что эта вероятность заметна для малых $N \sim 1, 2, 3$. Но уже для $N = 1000$ она становится ничтожно малой. Таким образом, для газа, имеющего большое число частиц, практически наблюдать такие нарушения второго закона термодинамики невозможно. Отметим, что распределение (29.15) можно получить также из формулы (4.12), положив в ней $l/L = 1/2$.

Пример 2. Возьмем цилиндр с поршнем,двигающимся без трения. С каждой стороны поршня находится $N/2$ молекул идеального газа, l — длина цилиндра, x — отклонение поршня от середины цилиндра (рис. 37). Найдем плотность распределения вероятности $w(x)$. Используя (29.7), имеем

$$w(x) = C e^{S(x)/k}. \quad (29.16)$$

Мы решим задачу, если найдем $S(x)$, т. е. найдем зависимость энтропии от отклонения поршня x . Полная энтропия состоит из двух частей

$$S(x) = S_1(x) + S_2(x),$$

где $S_1(x)$ — энтропия левой части газа, $S_2(x)$ — энтропия правой части газа.

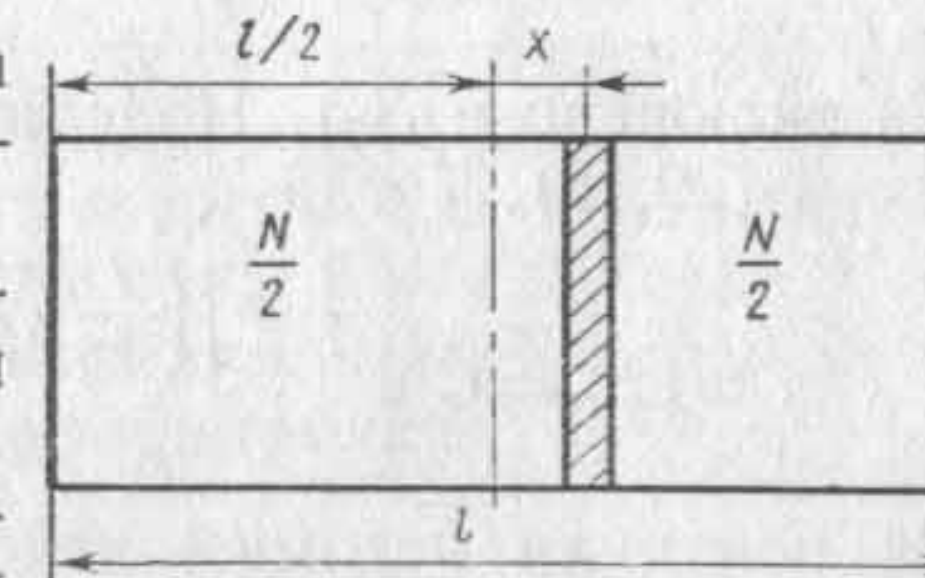


Рис. 37

Воспользуемся формулой для энтропии идеального газа (23.7)

$$S = kN \ln V + \frac{l}{2} kN \ln T + S_0.$$

Мы предполагаем, что наша система находится в контакте с термостатом, т. е. $T = \text{const}$, а следовательно, в последнем выражении важен только первый член:

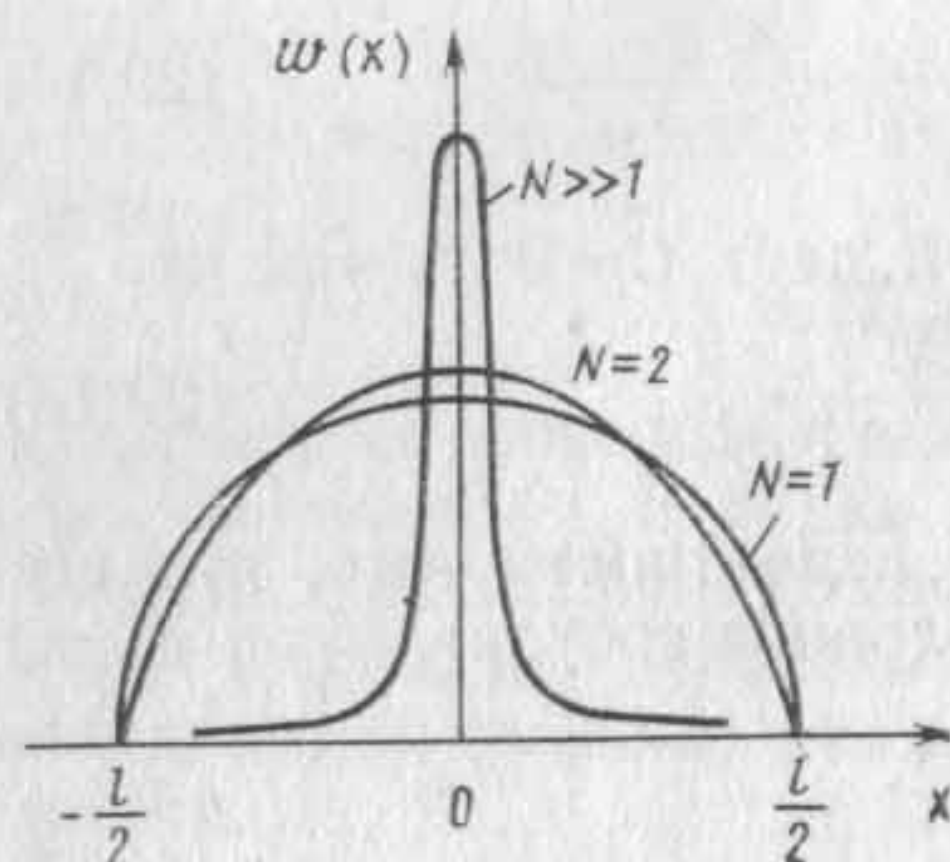


Рис. 38

$$S_1 = k \frac{N}{2} \ln \left[A_0 \left(\frac{l}{2} - x \right) \right] + S_{01},$$

$$S_2 = k \frac{N}{2} \ln \left[A_0 \left(\frac{l}{2} + x \right) \right] + S_{02},$$

где A_0 — площадь поперечного сечения цилиндра. Суммарная энтропия равна

$$S = S_1 + S_2 = \frac{kN}{2} \ln \left[\left(\frac{l}{2} \right)^2 - x^2 \right] + S_0.$$

(A_0 включено в S_0). Поделим это выражение на k и подставим в (29.16). Тогда

$$w(x) = C' e^{\frac{N}{2} \ln \left[\left(\frac{l}{2} \right)^2 - x^2 \right]} = C' \left[\left(\frac{l}{2} \right)^2 - x^2 \right]^{\frac{N}{2}}.$$

Мы получили искомый закон распределения вероятностей. На рис. 38 представлены графики зависимости $w(x)$ для различных значений N . При $N=1$ это полуокружность, при $N=2$ $w(x) = C' [l^2/4 - x^2]$ — парабола. При больших N можно воспользоваться формулой

$$w(x) \cong C' e^{-2Nx^2/l^2}.$$

Это распределение Гаусса с весьма маленькой дисперсией.

ГЛАВА 7

Термодинамические потенциалы и статистическая сумма

§ 30. Внутренняя энергия как термодинамический потенциал

Обобщим известное из механики понятие потенциала. Потенциал по определению — это некоторая функция, которая при дифференцировании по аргументу, имеющему определенный физический смысл, дает какую-либо физическую величину.

Например, при дифференцировании механического потенциала получаем силу

$$f = - \frac{\partial \Pi(x)}{\partial x}.$$

Термодинамический потенциал — это функция, которая при дифференцировании по одному термодинамическому параметру дает другой термодинамический параметр.

Возьмем, например, внутреннюю энергию. По определению она есть среднее значение гамильтониана $U = \langle \mathcal{H}(z) \rangle$. Отсюда еще не видно, что U — термодинамический потенциал. Воспользуемся первым законом термодинамики:

$$dQ = dU + dA.$$

Для равновесных процессов в случае, когда нет прочих термодинамических параметров, кроме p и V , S и T , получим

$$dU = TdS - pdV. \quad (30.1)$$

Мы знаем, что внутренняя энергия U — это функция состояния, а следовательно, dU — полный дифференциал. Поэтому dU можно представить в виде

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (30.2)$$

Индекс внизу говорит о том, какая из переменных считается фиксированной.

Сравнивая (30.1) с (30.2), получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (30.3)$$

и

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (30.4)$$

Рассмотрим смешанную производную $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$. Она не зависит от порядка дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V.$$

Из того факта, что U является термодинамическим потенциалом, следовательно, вытекает равенство

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (30.5)$$

Равенство (30.5) является одним из соотношений, которые были впервые получены Максвеллом.

В следующем параграфе мы введем несколько других термодинамических потенциалов и получим ряд других полезных соотношений.

§ 31. Другие потенциалы: энтальпия, свободная энергия, потенциал Гиббса

1. Энтальпия, или теплосодержание, определяется так:

$$H = U + pV. \quad (31.1)$$

Продифференцируем энтальпию, получим $dH = dU + p dV + V dp$. Подставим вместо dU его значение для равновесных процессов (30.1), получим

$$dH = T dS + V dp. \quad (31.2)$$

По аналогии с выкладками, проведенными нами в § 30 для внутренней энергии, легко получить равенства

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V, \quad (31.3)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (31.4)$$

Мы видим, что энтальпия, так же как и внутренняя энергия, является термодинамическим потенциалом. У каждого термодинамического потенциала имеются свои естественные термодинамические переменные, т. е. те переменные, дифференцирование по которым дает другие термодинамические параметры. Для внутренней энергии ими являются энтропия S и объем V . Из (31.3) видно, что для энтальпии такими естественными переменными являются энтропия S и давление p .

Рассмотрим, какой физический смысл имеет энтальпия. Будем обратимо проводить изобарический процесс. В силу обратимости процесса $dQ = T dS$. Из (31.2) при $dp = 0$ имеем $T dS = dQ = dH$.

Следовательно, при обратимом изобарическом процессе подводимая теплота равна изменению энтальпии.

Возьмем один моль вещества и найдем молярную теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p. \quad (31.5)$$

Эту формулу полезно сравнить с формулой для теплоемкости при изохорическом процессе C_v

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v. \quad (31.6)$$

Мы видим, что между двумя потенциалами U и H существует аналогия. Первый удобно применять при исследовании изохорических процессов, второй — изобарических.

2. Свободная энергия (Гельмгольца) определяется следующим образом:

$$F = U - TS. \quad (31.7)$$

Продифференцировав свободную энергию и используя (30.1), найдем

$$dF = -S dT - p dV. \quad (31.8)$$

Отсюда видно, что свободная энергия является термодинамическим потенциалом. Естественными термодинамическими переменными для функции F являются температура T и объем V : $F = F(T, V)$.

Рассмотрим физический смысл свободной энергии. При изотермическом процессе слагаемое $-S dT$ в (31.8) пропадает, и мы получаем

$$-(dF)_T = p dV. \quad (31.9)$$

Вспомним, что $p dV = dA$ есть дифференциал работы, так что $dA = -dF$. Мы получили, что при изотермическом процессе из системы можно извлечь в виде работы только часть ее внутренней энергии, а именно ее свободную энергию. Величину TS в (31.7) называют связанной энергией.

Используя (31.8), легко получить равенства

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad (31.10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (31.11)$$

Так как свободную энергию F можно определять с помощью статистической суммы (см. § 34), то формулы (31.10) часто используются в термодинамических расчетах. Так, второе уравнение (31.10) дает возможность, зная свободную энергию, найти уравнение состояния вещества. Действительно, так как свободная энергия есть функция V и T , то второе уравнение (31.10) связывает между собой p , V и T .

Равенства (31.4) и (31.11) дают еще два соотношения Максвелла.

Для изохорических $V = \text{const}$ и одновременно изотермических $T = \text{const}$ процессов дифференциал свободной энергии dF равен нулю. Здесь имеются в виду, конечно, обратимые процессы и тот факт, что равновесие системы описывается двумя независимыми термодинамическими параметрами p и V . Если изотермический и изохорический процесс необратим, то изменение свободной энергии вызвано только его необратимостью.

3. Потенциал Гиббса, или свободная энергия Гиббса, определяется следующим образом:

$$G = U - TS + pV. \quad (31.12)$$

Продифференцируем потенциал Гиббса

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

и подставим вместо dU его выражение из первого закона термодинамики: $dU = TdS - pdV$. Получим

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (31.13)$$

Мы видим, что естественными параметрами для потенциала Гиббса являются температура T и давление p . Тот факт, что потенциал Гиббса получается из энтальпии вычитанием связанной энергии TS , говорит о том, что потенциал Гиббса — разность свободной энергии, а зависимость от p говорит о том, что эта свободная энергия изобарическая. Потенциал Гиббса удобен при рассмотрении изотермических и изобарических процессов. Именно такими являются химические процессы, когда они протекают открыто в земной атмосфере и в тепловом контакте с окружающей средой. Поэтому потенциал Гиббса часто используется в химии.

Из (31.13) следуют равенства

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (31.14)$$

и еще одно соотношение Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (31.15)$$

Мы исчерпали все термодинамические потенциалы при данном числе термодинамических переменных, а именно в случае двух пар сопряженных термодинамических параметров: T , S и p , V . Все четыре термодинамических потенциала как функции естественных переменных переходят один в другой преобразованием Лежандра. Для двух пар сопряженных параметров можно таким преобразованием получить $2^2 = 4$ термодинамических потенциала. В случае большого числа m пар сопряженных переменных число различных потенциалов больше и равно 2^m .

§ 32. Максимальная работа, минимум свободной энергии как критерий устойчивости

В данном параграфе мы сформулируем второй закон термодинамики для изотермического процесса на языке свободной энергии. Раньше мы формулировали второй закон термодинамики так:

$$\Delta S \geq \int_I^{\text{II}} \frac{dQ}{T}.$$

Применяя этот закон для изотермического процесса, имеем

$$T\Delta S \geq \Delta Q. \quad (32.1)$$

Здесь ΔQ — тепло, которое было подведено к системе при переходе из I состояния во II.

Воспользуемся первым законом термодинамики

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A,$$

где ΔA — работа, произведенная над внешними телами при переходе системы из состояния I в состояние II. При этом предполагается, что в системе кроме p , V , S , T имеются и другие термодинамические параметры, и ΔA выражается через них.

Подставим ΔQ в (32.1), получим

$$TdS - \Delta U \geq \Delta A. \quad (32.2)$$

Вспомним, что $F = U - TS$. При изотермическом процессе $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. Отсюда видно, что левая часть равенства (32.2) является изменением свободной энергии, взятым со знаком минус. В результате получаем

$$\Delta A \leq -\Delta F. \quad (32.3)$$

Предположим, что $\Delta A = 0$. Тогда $\Delta F \leq 0$. Получаем, что если при изотермическом процессе не совершается работа, то свободная энергия может только уменьшаться. Таким образом, мы получили формулировку второго закона термодинамики

для изотермического процесса. Эта формулировка эквивалентна формулировке $\Delta S \geq 0$ для процесса без теплообмена.

Итак, если система находится в состоянии, которое соответствует минимальной свободной энергии при данной температуре T , то такое состояние устойчиво (без подведения внешней работы система изменить состояние не может). Следовательно, условие минимальности свободной энергии является условием устойчивости. Предположим теперь, что в некоторый момент времени свободная энергия имеет значение F_1 , не совпадающее с минимальным значением $F_{\min}$ (рис. 39). Тогда возможен переход с уменьшением свободной энергии до минимального значения. При этом переходе возможны различные процессы — обратимые и необратимые. Возможен также случай, когда в течение этого процесса может совершаться работа, например при обратимом процессе. Величина ее строго ограничена (см. (32.3)):

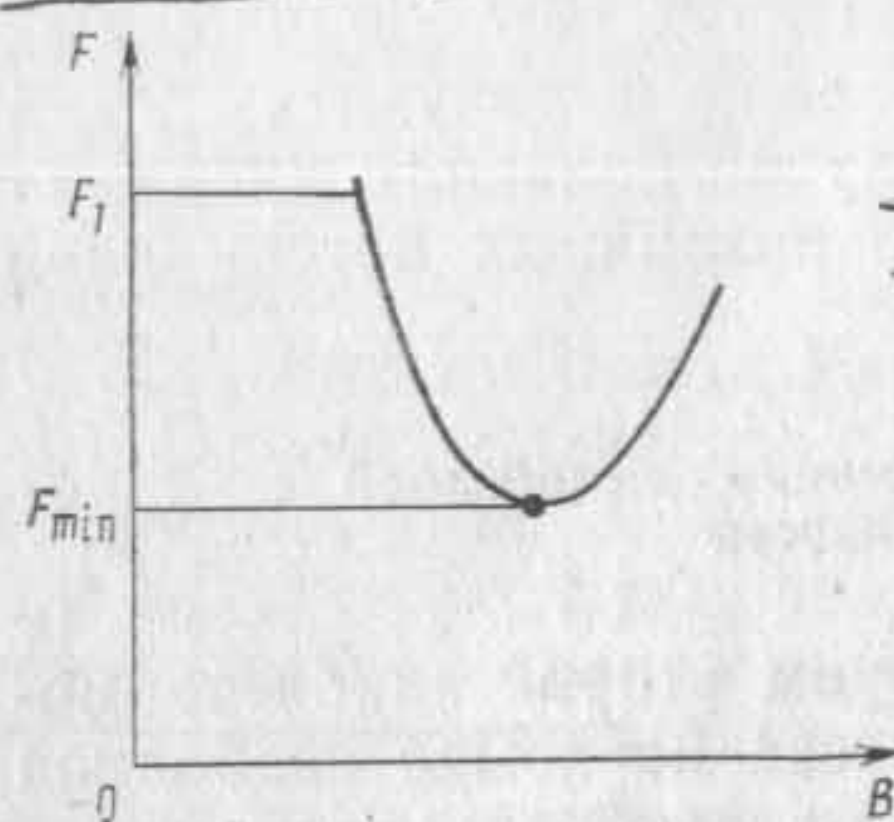


Рис. 39

Следовательно, максимальная работа, которую можно извлечь, равна

$$\Delta A \leq -\Delta F = F_1 - F_{\min},$$

Следовательно, максимальная работа, которую можно извлечь, равна

$$A_{\max} = F_1 - F_{\min}.$$

Всякая другая работа не больше максимальной

$$A \leq A_{\max}.$$

Для других процессов также возможно оценить максимальную работу. Для изотермического процесса при постоянном внешнем давлении

$$A_{\max} = G_1 - G_{\min}.$$

Если мы рассмотрим изотермический процесс при постоянном внешнем давлении, то формулировку второго закона термодинамики получим в таком виде: для указанного процесса потенциал Гиббса может только уменьшаться

$$\Delta G \leq 0.$$

Следовательно, второй закон термодинамики можно сформулировать при помощи различных свободных энергий. Если процесс обратимый, то в соответствующей формуле имеет место знак равенства, если необратимый — неравенства.

§ 33. Плотность распределения, определяемая свободной энергией

В § 29 мы получили формулу (29.7), связывающую между собой парциальную плотность распределения вероятности $w(\vec{B})$ с условной энтропией $S_\zeta(|\vec{B})$:

$$w(\vec{B}) = C e^{\frac{S_\zeta(|\vec{B})}{k}}.$$

Напомним, что эта формула была получена для системы с точно известной энергией, т. е. в случае, когда система описывается микроканоническим распределением в фазовом пространстве.

Пусть теперь система находится в контакте с термостатом, имеющим температуру T . Тогда, как мы знаем, фиксировано не точное значение энергии, а лишь среднее значение. При этом равновесным распределением в фазовом пространстве будет распределение Гиббса. Построим условную плотность распределения вероятности в этом случае. По определению (4.18)

$$w(\zeta|\vec{B}) = \frac{C e^{-\frac{\mathcal{H}(\zeta, \vec{B})}{kT}}}{w(\vec{B})}, \quad (33.1)$$

где в качестве $w(\zeta, \vec{B})$ мы взяли распределение Гиббса, а $w(\vec{B})$ — соответствующее парциальное распределение.

Пользуясь введенными плотностями распределения, найдем условную энтропию (см. (28.4))

$$S_\zeta(|\vec{B}) = -k \int w(\zeta|\vec{B}) \ln(w(\zeta|\vec{B})) d\zeta. \quad (33.2)$$

Подставляя (33.1) в (33.2), получим

$$\begin{aligned} S_\zeta(|\vec{B}) &= -k \int w(\zeta|\vec{B}) \ln \left[\frac{w(\zeta, \vec{B})}{w(\vec{B})} \right] d\zeta = \\ &= -k \int [\ln C - \ln w(\vec{B}) - \mathcal{H}(\zeta, \vec{B})/kT] w(\zeta|\vec{B}) d\zeta. \end{aligned} \quad (33.3)$$

Два первых слагаемых в квадратных скобках не зависят от ζ , поэтому их можно вынести за знак интеграла, а остающийся интеграл является интегралом нормировки распределения $w(\zeta|\vec{B})$, который по определению равен 1. Последнее слагаемое дает условный средний гамильтониан, т. е. условную внутреннюю энергию

$$\int \mathcal{H}(\zeta, \vec{B}) w(\zeta|\vec{B}) d\zeta = U(\vec{B}), \quad (33.4)$$

соответствующую фиксированным значениям $\vec{B}$.

Учитывая все сказанное, (33.3) можно переписать следующим образом:

$$S_c(|\vec{B}) = -k \ln C + \frac{U(\vec{B})}{T} + k \ln w(\vec{B}). \quad (33.5)$$

Потенцируя (33.5) и вводя условную свободную энергию $F(\vec{B}) = U(\vec{B}) - TS_c(|\vec{B})$, получим

$$w(\vec{B}) = C e^{-\frac{F(\vec{B})}{kT}}. \quad (33.6)$$

Итак, условная свободная энергия $F(\vec{B}) = F_c(|\vec{B})$ определяет парциальную плотность распределения вероятности $w(\vec{B})$ в случае контакта с термостатом. Нужно отметить, что в формуле (33.6), как видно из ее вывода, нормировочная постоянная C такая же, что и в распределении Гиббса.

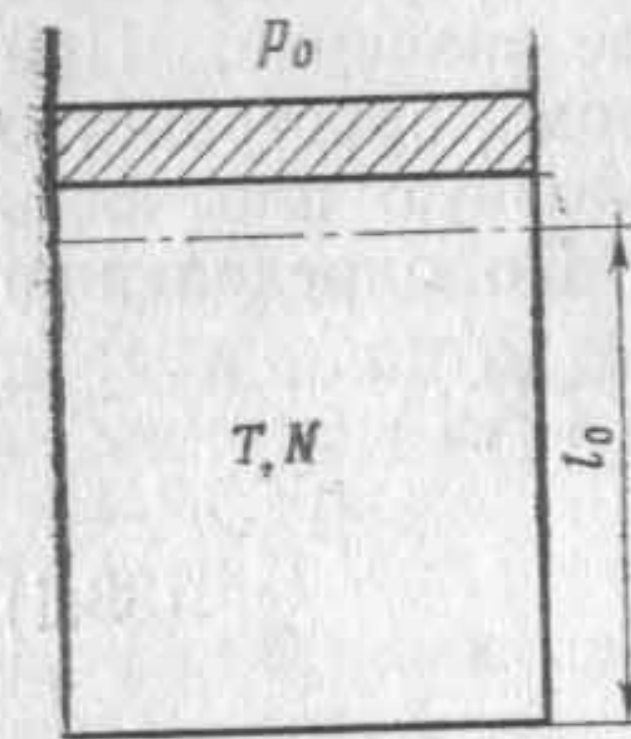


Рис. 40

Заметим, что формулы (29.7) и (33.6) не всегда дают совершенно различные распределения. Если система состоит из небольшого числа частей, то для изолированных систем с фиксированной энергией нужно использовать формулу (29.7), а для систем, находящихся в контакте с термостатом, формулу (33.6), и соответствующие распределения различны.

В случае же, когда рассматриваемая система состоит из большого числа частиц, то она сама для себя является термостатом. Поэтому независимо от того, изолирована она или находится в контакте с термостатом, ее можно описывать и распределением Гиббса и микроканоническим распределением. К таким системам применимы формулы и (29.7) и (33.6). Это будет подтверждено примерами.

Пример 1. Рассмотрим цилиндр с поршнем, под которым находится N молекул идеального газа (рис. 40). Поршень движется без трения, и его положение флуктуирует под действием случайных толчков молекул. Цилиндр находится в контакте с термостатом так, что флуктуационный процесс является изотермическим. Считаем, что снаружи на поршень действует постоянное внешнее давление p_0 , скажем на поршень положили груз m , тогда $p_0 = mg/A$, где A — площадь поршня. Рассматривается равновесное состояние системы. Потенциальная энергия поршня равна

$$\Pi(x) = p_0 A x, \quad (33.7)$$

где x — расстояние от поршня до дна цилиндра.

Подсчитаем свободную энергию системы « N молекул идеального газа плюс поршень» как функцию координаты x :

$$F(x) = c_v T + \Pi(x) - TS(x). \quad (33.8)$$

Для идеального газа

$$S(x) = Nk \ln V(x) + f(T),$$

где $f(T) = \text{const}$, так как мы рассматриваем изотермический процесс $T = \text{const}$. Объем под поршнем зависит от координаты поршня следующим образом:

$$V(x) = Ax. \quad (33.9)$$

Подставляя (33.7), (33.8) и (33.9) в (33.6), получим

$$w(x) = C \exp \{N \ln Ax - p_0 A x / kT\} = C' x^N e^{-\frac{p_0 A x}{kT}}. \quad (33.10)$$

Эта зависимость показана на рис. 41 для различных значений N .

Пример 2. Рассмотрим тот же цилиндр, но теперь будем предполагать, что контакта цилиндра с термостатом нет, т. е. будем полагать, что цилиндр теплоизолирован и энергия системы «газ и поршень с грузом» остается неизменной. В этом случае нужно пользоваться формулой (29.7). Полная энтропия системы равна

$$S(x) = kN \ln Ax + \frac{i}{2} kN \ln T. \quad (33.11)$$

Здесь, как и раньше, $Ax = V$ — объем, занимаемый газом. Второе слагаемое $(i/2)kN \ln T$ в выражении для энтропии теперь надо учитывать, так как в этом примере температура не остается постоянной, а является функцией положения поршня $T = T(x)$,

$$T(x) = T_0 + \Delta T(x) = T_0 - \frac{p_0 A}{C_v} \Delta x, \quad (33.12)$$

где $\Delta x = x - \langle x \rangle$.

Подставляя (33.11) в распределение (29.7), получим

$$w(x) = C' x^N \left(1 + \frac{\Delta T(x)}{T_0}\right)^{\frac{iN}{2}};$$

и, подставляя выражение (33.12), окончательно будем иметь

$$w(x) = C' (\langle x \rangle + \Delta x)^N \left(1 - \frac{p_0 A \Delta x}{C_v T_0}\right)^{iN/2}.$$

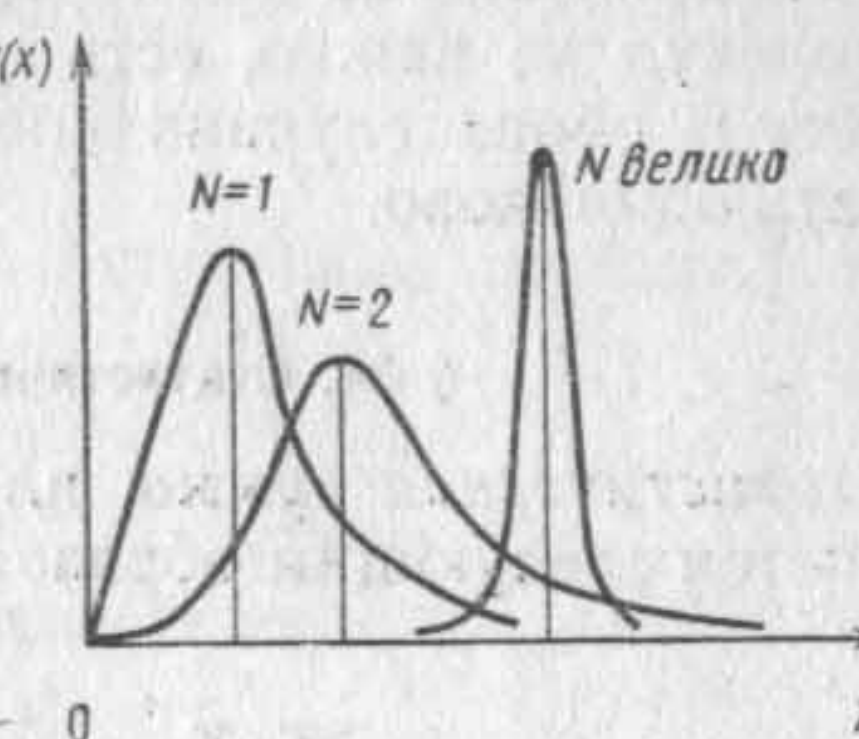


Рис. 41

Вспомним замечательный предел $\left(1 + \frac{a}{n}\right)^n \rightarrow e^a$. Так как N у нас большое, то

$$\left(1 - \frac{p_0 A \Delta x}{c_V T_0}\right)^{\frac{iN}{2}} \approx \left[1 - \frac{p_0 A \Delta x}{k T_0} \frac{2}{iN}\right]^{\frac{iN}{2}} \approx e^{-\frac{p_0 A \Delta x}{k T_0}}.$$

Мы использовали равенство $c_V = \frac{i}{2} kN$. Окончательно функция распределения вероятности примет вид

$$\omega(x) = C' x^N e^{-\frac{p_0 A \Delta x}{k T_0}} = C'' x^N e^{-\frac{p_0 A x}{k T}}. \quad (33.13)$$

Сравнивая (33.13) и (33.10), видим, что при больших N эти распределения с большой точностью совпадают. Тем самым показано на примере, что для системы с большим числом молекул не важно, есть ли контакт с термостатом или его нет. В обоих случаях координата поршня будет флуктуировать одинаково.

§ 34. Статистическая сумма

Статистическая сумма, или статистический интеграл, определяется следующим образом:

$$\mathcal{Z}(T, a') = \int e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a')}{kT}} dz, \quad (34.1)$$

где a' — внешние термодинамические параметры, кроме температуры T . Интеграл берется по всему фазовому пространству.

Часто при конкретных расчетах задачу упрощают так, что вместо канонических переменных рассматриваются переменные с дискретными значениями. В этом случае интеграл переходит в сумму. Поэтому $\mathcal{Z}$ называют статистической суммой.

Докажем, что свободная энергия определяется равенством

$$F = -kT \ln \int e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a')}{kT}} dz + C_1 T, \quad (34.2)$$

где C_1 — произвольная константа.

Напомним связь свободной энергии с энтропией $F = U - TS$. Энтропия в классической физике определена с точностью до аддитивной постоянной S_0 , поэтому свободная энергия также определена с точностью до постоянной C_1 , умноженной на T . Эти постоянные связаны между собой, и, как мы уже говорили в (§ 25), точно определяются лишь в квантовой механике.

Доказательство. Подставляя в формулу для энтропии

$$S = -k \langle \ln \omega(z) \rangle + S_0$$

распределение Гиббса

$$\omega(z) = C e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a')}{kT}},$$

получим

$$S = -k \int \omega(z) \left[\ln C - \frac{\mathcal{H}(z)}{kT} \right] dz + S_0. \quad (34.3)$$

Здесь C — нормировочная константа в распределении Гиббса, определяемая интегралом

$$C \int e^{-\frac{\mathcal{H}(z, a')}{kT}} dz = 1.$$

Если использовать определение статистической суммы, то отсюда получим

$$C = \frac{1}{\mathcal{Z}}.$$

Поэтому выражение для энтропии примет вид

$$S = -k \int \omega(z) \left[-\ln \mathcal{Z} - \frac{\mathcal{H}(z)}{kT} \right] dz + S_0. \quad (34.4)$$

Вспоминая, что статистическая сумма $\mathcal{Z}$ не зависит от z и что $\int \omega(z) dz = 1$ и $\langle \mathcal{H}(z) \rangle = U(z)$, выражение (34.4) можно переписать так:

$$S = k \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T} + S_0. \quad (34.5)$$

Но по определению свободная энергия равна $F = U - TS$. Поэтому из (34.5) находим

$$-(k \ln \mathcal{Z} + S_0) = \frac{F}{T}.$$

Итак, мы получили формулу (34.2), в которой $C_1 = S_0$.

Используя формулу (34.2), где в силу произвольности S_0 можно положить $C_1 = 0$, введем новую форму записи канонического распределения $\omega(z) = C e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}}$. Нормировочная постоянная определяется формулой

$$C^{-1} = \int e^{-\frac{\mathcal{H}(z)}{kT}} dz.$$

Из (34.2) при $C_1=0$ получаем $C=e^{\frac{F}{kT}}$. Поэтому распределение Гиббса принимает вид

$$\omega(z) = e^{\frac{F - \mathcal{H}(z)}{kT}}. \quad (34.6)$$

Кроме того, формулу (33.6), куда входит та же самая нормировочная постоянная, можно записать $\omega(B) = e^{\frac{F - F(B)}{kT}}$.

Формула (34.2) очень полезна при конкретных расчетах. Действительно, пусть задана какая-то система, т. е. заданы ее обобщенные координаты и функция Гамильтона. Как теоретически найти термодинамические функции и параметры такой системы? Изложенная теория указывает путь. Сначала, зная гамильтониан системы, нужно найти ее статистическую сумму по формуле (34.1) $\mathcal{Z}(T, a')$. Далее, используя формулу (34.2), нужно найти свободную энергию

$$F(T, a') = -kT \ln \mathcal{Z} + C_1 T.$$

Зная свободную энергию, как мы показали в § 31, можно найти все остальные термодинамические параметры и потенциалы, например энтропию

$$-S(T) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a'}$$

и внутреннюю энергию

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{a'}.$$

Для нахождения внутренней энергии как функции S, a' необходимо еще произвести преобразование аргументов.

Кроме того, в силу (31.10) далее можно найти уравнение состояния

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V}(T, V).$$

Пример (Вывод уравнения состояния идеального газа). Для идеального газа, состоящего из одинаковых молекул массы m_0 , гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}(z) = T(\vec{p}) + \Pi(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_0} + \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{q}_i), \quad (34.7)$$

где $\vec{p}_i$ — импульс i -й частицы, а $\Pi(\vec{q}_i)$ — ее потенциальная энергия. Так как для идеального газа потенциальная энергия взаимодействия между молекулами равна нулю, то в выражение для потенциальной энергии входит только слагаемое, опи-

сывающее взаимодействие молекул со стенками сосуда. В этом случае $\Pi(\vec{q})$ имеет вид (15.8).

В силу (34.7) статистическая сумма распадается на два сомножителя $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_p \mathcal{Z}_q$, где

$$\mathcal{Z}_q = \int e^{-\frac{\Pi(\vec{q})}{kT}} d\vec{q}, \quad \mathcal{Z}_p = \int e^{-\frac{T(\vec{p})}{kT}} d\vec{p}.$$

Вычислим каждое из них. Так как потенциальная энергия равна нулю везде внутри объема, занимаемого газом, и обращается в бесконечность во всех других точках, получим

$$\mathcal{Z}_q = \int \dots \int \prod_{i=1}^N d\vec{q}_i = \prod_{i=1}^N \int d\vec{q}_i = V^N, \quad (34.8)$$

где N — число частиц в объеме. Итак, мы получили, что $\mathcal{Z}_q$ зависит только от объема. Второй сомножитель

$$\mathcal{Z}_p = \int e^{-\frac{T(\vec{p})}{kT}} d\vec{p}$$

от объема V не зависит. Поэтому он не влияет на уравнение состояния. Полная свободная энергия идеального газа равна (см. (34.2))

$$F = -kT(\ln \mathcal{Z}_q(V) + \ln \mathcal{Z}_p(T)) = F(V, T). \quad (34.9)$$

Отсюда находим давление

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z}_q = kTN \frac{1}{V},$$

или

$$pV = NkT.$$

Мы получили уравнение состояния идеального газа, которое ранее было выведено другим способом.

Вычислим теперь второй сомножитель в статистической сумме $\mathcal{Z}_p$. Подставляя вместо кинетической энергии $T(\vec{p})$ ее выражение через импульсы отдельных молекул и учитывая, что $d\vec{p} = \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i$, получим

$$\mathcal{Z}_p = \int \dots \int e^{-\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_0}} \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i. \quad (34.10)$$

Интеграл (34.10) распадается на произведение N трехмерных интегралов, каждый из которых, в свою очередь, распадается

на произведение трех однократных интегралов:

$$\mathcal{Z}_p = \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2m_0 kT}} dp_x = (2\pi m_0 kT)^{\frac{3N}{2}}. \quad (34.11)$$

Теперь мы можем определить энтропию идеального газа

$$S(T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k [\ln \mathcal{Z}_q(V) + \ln \mathcal{Z}_p(T)] + \frac{kT}{\mathcal{Z}_p} \frac{\partial \mathcal{Z}_p}{\partial T}.$$

Подставляя в это выражение $\mathcal{Z}_p$ и $\mathcal{Z}_q$, будем иметь

$$S = kN \ln V + \frac{3kN}{2} \ln 2\pi m_0 kT + \frac{3kNT}{2} (2\pi m_0 kT)^{-1} = \\ = kN \ln V + \frac{3kN}{2} \ln T + S_0. \quad (34.12)$$

Вспомним, что для одноатомного идеального газа, который мы рассматриваем в этом примере $kN = \frac{m}{\mu} R$ и $\frac{3kN}{2} = \frac{m}{\mu} C_V$.

Подставляя эти выражения в (34.12), окончательно получим (23.7).

Наконец, можно найти и внутреннюю энергию идеального газа. По определению свободной энергии $F = U - TS$; подставляя вместо F и S их выражения (34.9) и (34.12), получим $U = 3kTN/2$.

§ 35. Кривая поляризуемости диэлектрика

Воспользуемся методом статистической суммы и получим кривую поляризуемости диэлектрика. Будем считать, что каждая молекула диэлектрика имеет вполне определенный дипольный момент (см. § 15)

$$\vec{p}_0 = ql = p_0 \vec{n}. \quad (35.1)$$

Здесь $\vec{n}$ — единичный вектор, $p_0 = ql$.

Полная функция Гамильтона для N молекул имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \vec{E} = \mathcal{H}_0 - p_0 \sum_{i=1}^N \vec{n}_i \vec{E}. \quad (35.2)$$

Здесь $\mathcal{H}_0$ обозначает ту часть кинетической и потенциальной энергии молекул, которая не зависит от углов поворота молекул; $\vec{E}$ — напряженность электрического поля. Следовательно, статистическая сумма будет иметь вид

$$\mathcal{Z} = \int e^{-\frac{\mathcal{H}_0}{kT} + p_0 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{n}_i \vec{E}}{kT}} dz. \quad (35.3)$$

Все переменные разделяем на две группы: переменные, которые соответствуют углам поворота молекул в электрическом поле, и прочие переменные. Введем полярные углы φ_i и θ_i , тогда $\vec{n}_i = \vec{n}_i(\varphi_i, \theta_i)$, и выражение для dz в формуле (35.3) примет вид

$$dz = \left(\prod_{i=1}^N \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i \right) d\tilde{z},$$

$\tilde{z}$ — все остальные координаты. Выберем систему координат так, чтобы ось oz совпадала с направлением электрического поля, тогда $\vec{n}_i \vec{E} = E \cos \theta_i$.

При выбранных нами канонических переменных статистическая сумма (35.3) разобьется на произведение двух сомножителей $\mathcal{Z} = \tilde{\mathcal{Z}} \cdot \mathcal{Z}_{\text{угл}}$, где $\tilde{\mathcal{Z}} = \int e^{-\frac{\mathcal{H}_0(\tilde{z})}{kT}} d\tilde{z}$

не зависит от электрического поля. Преобразуем второй сомножитель:

$$\mathcal{Z}_{\text{угл}} = \int e^{\frac{p_0 E}{kT} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i} \prod_{i=1}^N \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i.$$

Мы видим, что этот интеграл разбивается на произведение N одинаковых двукратных интегралов

$$\mathcal{Z}_{\text{угл}} = \left[\iint e^{\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi \right]^N.$$

Интегрируя сначала по φ , а затем по θ , получим

$$\mathcal{Z}_{\text{угл}} = \left[2\pi \int_0^\pi e^{\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta \right]^N = \\ = \left[2\pi \int_{-1}^1 e^{\frac{p_0 E \xi}{kT}} d\xi \right]^N = \left[\frac{4\pi \text{sh } x}{x} \right]^N. \quad (35.4)$$

Здесь мы ввели обозначение $\xi = \cos \theta$, $p_0 E / kT = x$.

Найдем уравнение состояния, соответствующее «электрическим переменным». Вспомним, что поляризация $\vec{P}$ направлена в сторону поля $\vec{E}$ (см. § 15), тогда дифференциал внутренней энергии будет иметь вид

$$dU = TdS - pdV - P_3 dE.$$

А дифференциал свободной энергии

$$dF = -SdT - P_0 dE. \quad (35.5)$$

Отсюда сразу находим правило для определения поляризации

$$P_0 = - \left(\frac{\partial F}{\partial E} \right)_{T, V}. \quad (35.6)$$

Подставляя выражение для свободной энергии

$$F = -kT (\ln \tilde{\mathcal{Z}} + \ln \mathcal{Z}_{\text{угл}}(E))$$

в выражение (35.6), получим

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{\partial}{\partial E} kT \ln \mathcal{Z}_{\text{угл}} = NkT \frac{\partial}{\partial E} \ln 4\pi \frac{\text{sh } x}{x} = \\ &= p_0 N \left(\text{cth } x - \frac{1}{x} \right), \end{aligned}$$

где мы учли, что $\frac{\partial x}{\partial E} = \frac{p_0}{kT}$. На рис. 42 показан график этой зависимости. При больших x кривая имеет горизонтальные асимптоты, так как $\text{cth } x \rightarrow 1$. При этом $P_0 \rightarrow p_0 N$, т. е. при достаточно сильном внешнем поле

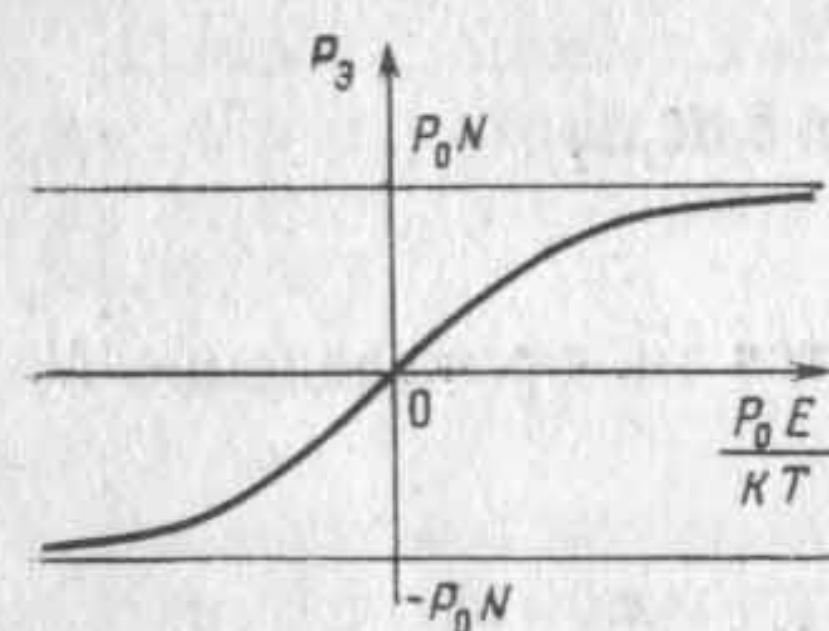


Рис. 42

наблюдается явление насыщения поляризуемости диэлектрика, когда все диполи выстраиваются вдоль поля, и дальнейшее его увеличение не изменяет поляризацию P_0 .

Для слабых полей $x \ll 1$, и можно разложить $\text{cth } x$ в ряд и оставить три первых члена:

$$\text{cth } x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

Тогда поляризация будет иметь вид $P_0 = p_0 N \left(\frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} \right)$. Поляризация в единице объема

$$P = \frac{P_0}{V} = \frac{p_0^2 NE}{3VkT} = \chi E,$$

где χ — константа пропорциональности, равная

$$\chi = \frac{p_0^2 n}{3kT}, \quad (35.7)$$

а n — число частиц в единице объема.

ГЛАВА 8

Реальные газы

§ 36. Потенциал взаимодействия молекул реального газа и уравнение Ван-дер-Ваальса

В § 3, рассматривая агрегатные состояния вещества, мы говорили о том, что между молекулами существуют силы взаимодействия. Это силы отталкивания при очень малых расстояниях между молекулами и силы притяжения при расстояниях не очень малых и не очень больших. При больших расстояниях взаимодействия нет. Предполагая, что силы взаимодействия являются потенциальными, легко, зная силу как функцию расстояния r , найти потенциал взаимодействия молекул. Типичный график зависимости потенциала взаимодействия между молекулами от расстояния между ними показан на рис. 3. Там же показана радиальная составляющая силы, связанная с потенциалом известным дифференциальным соотношением

$$\vec{F} = -\text{grad } \Phi(r).$$

Если газ разрежен, т. е. среднее расстояние между молекулами много больше радиуса взаимодействия между ними, то взаимодействием между молекулами можно пренебречь, и мы получим идеальный газ, уравнение состояния которого хорошо известно — это уравнение Клапейрона—Менделеева, которое для одного моля газа имеет вид

$$V = \frac{RT}{p}. \quad (36.1)$$

Попробуем теперь простым способом учесть взаимодействие между молекулами и получить уравнение, описывающее состояние реального газа. Предположим, что молекулы реального газа представляют собой твердые шарики, притягивающиеся друг к другу. Силы отталкивания возникают между ними лишь при соприкосновении, причем молекулы не могут приблизиться друг к другу на расстояние между центрами меньше двух радиусов молекулы. Потенциал взаимодействия между молекулами для такой модели показан на рис. 43. Этот потенциал представляет собой огрубленную модель потенциала, показанного на рис. 3.

Видоизменим формулу (36.1) так, чтобы она учитывала размеры молекул и их взаимодействие. Сделаем первый шаг:

$$V = \frac{RT}{p} + b. \quad (36.2)$$

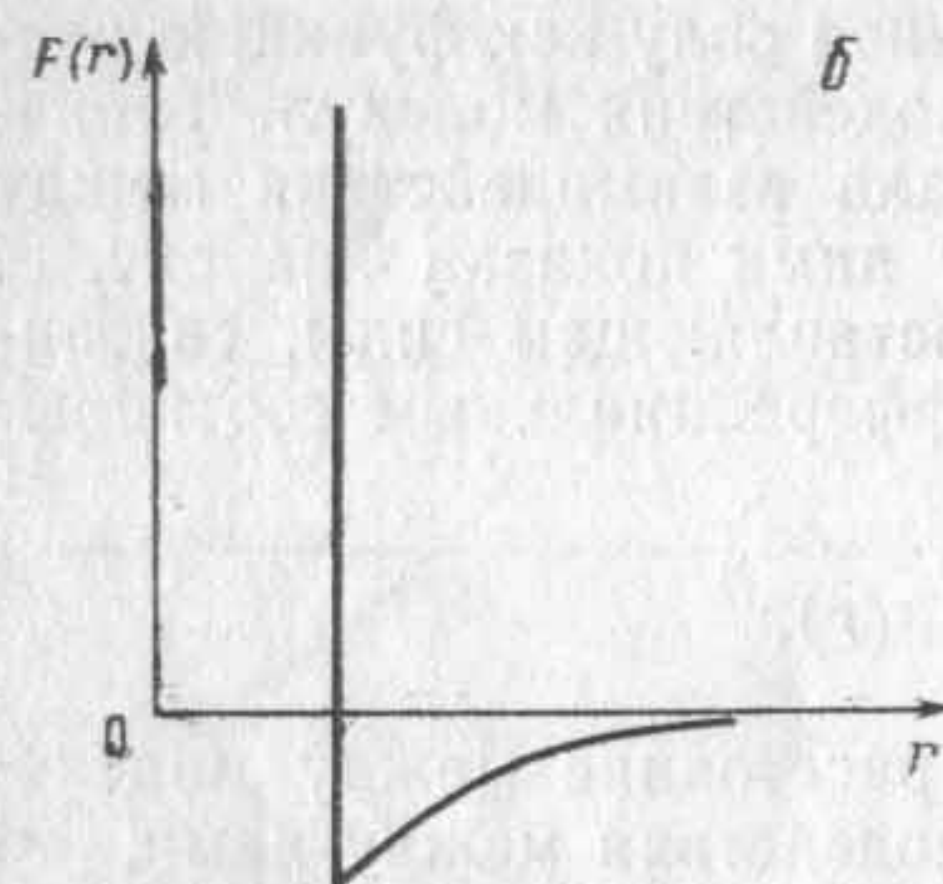
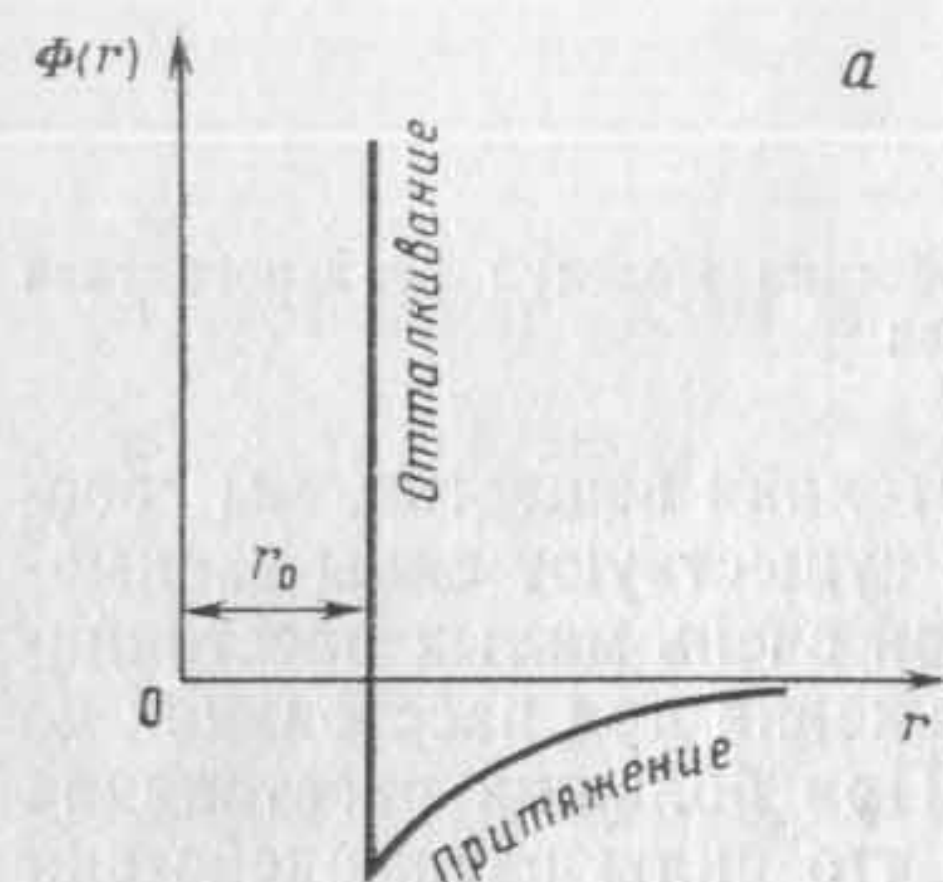


Рис. 43

а Здесь мы учли, что существует минимальный объем b , который должен занимать газ. Вследствие твердости шариков даже при очень больших давлениях объем V не равен нулю (при $p \rightarrow \infty$ объем стремится к b). Тем самым мы приближенно учли отталкивание между молекулами.

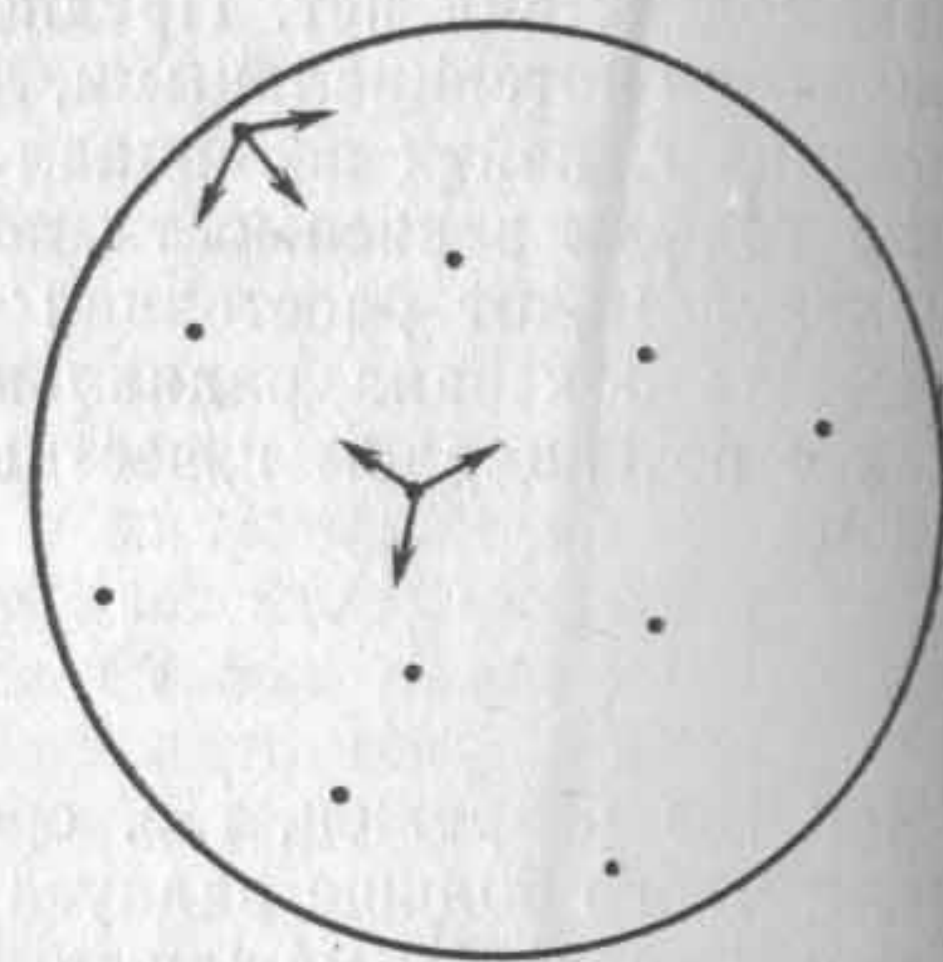


Рис. 44

Однако выражение (36.2) не учитывает притяжения между молекулами, которое также должно привести к изменению уравнения состояния. Когда взаимодействие между молекулами существенно, то такая модель будет описывать не только газ, но и жидкость. Рассмотрим большую каплю жидкости (рис. 44), помещенную в пустоте. Если молекула находится в центре капли, то на нее действуют силы притяжения молекул в разные стороны. Эти силы в среднем взаимно уничтожаются. Если же молекула близка к поверхности, то на нее действует избыточная сила, направленная к центру. Такие молекулы будут стремиться войти внутрь жидкости, а при этом будут оказывать давление на внутренние области жидкости. Поэтому в жидкости (в силу наличия притяжения между мо-

лекулами) образуется избыточное давление, которое не учитывается формулой (36.2). Если мы хотим учесть взаимодействие между молекулами, мы должны поправить выражение (36.2), добавив член, соответствующий внутреннему давлению p_i ; при этом (36.2) перейдет в уравнение

$$V = \frac{RT}{p + p_i} + b. \quad (36.3)$$

Вычислим внутреннее давление p_i . Пусть F — сила притяжения двух молекул, если расстояние между ними меньше $r_{вз}$. Функция F показана на рис. 43, б. Нам не важен вид этой функции, так как мы хотим лишь оценить порядок величин. Рассмотрим молекулу на границе облака газа (рис. 45). На нее действуют все молекулы, находящиеся в полусфере радиуса $r_{вз}$ с центром в самой молекуле. Поэтому сила, действующая на эту молекулу влево, пропорциональна числу молекул в указанном объеме:

$$f(0) = F \gamma n \frac{2}{3} \pi r_{вз}^3, \quad (36.4)$$

где n — плотность частиц, а γ — некоторый коэффициент, меньший единицы. Он появляется потому, что формула (36.4) определяет суммарную проекцию силы на ось, перпендикулярную к поверхности. Силы же притяжения к разным молекулам направлены под углом α к нормали и имеют различные значения. Поэтому в (36.4) нужно ввести $\gamma = \langle \cos \alpha \rangle$.

Выделим в капле слой толщиной $r_{вз}$, как показано на рис. 45, и подсчитаем силу, действующую на этот слой, имеющий площадь S . Сила, действующая на молекулу, находящуюся на правой границе выбранного нами слоя, определяется выражением (36.4), а сила, действующая на левую границу слоя, $f(r_{вз})$ равна нулю. Поэтому будем считать, что на каждую молекулу действует некоторая средняя сила $\bar{f}$, лежащая в диапазоне $f(r_{вз}) < \bar{f} < f(0)$. Запишем ее так: $\bar{f} = \beta f(0)$, т. е.

$$\bar{f} = \beta \gamma F n \frac{2}{3} \pi r_{вз}^3,$$

где $\beta < 1$.

Сила, действующая на выбранной нами слой площади S , равна

$$f' = \bar{f} n S r_{вз} = \frac{2}{3} \pi \beta \gamma F n^2 r_{вз}^4 S.$$

Поделив ее на площадь площадки S , получим искомое избыточное давление

$$p_i = \frac{2}{3} \pi \beta \gamma F r_{вз}^4 n^2 \equiv c n^2.$$

Вспомним, что концентрация обратно пропорциональна объему, занимаемому газом, поэтому

$$p_i = Cn^2 = C \frac{N^2}{V^2} = \frac{a}{V^2}.$$

Подставляя полученное выражение для избыточного давления в уравнение (36.3), получим уравнение состояния для одного моля реального газа

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (36.5)$$

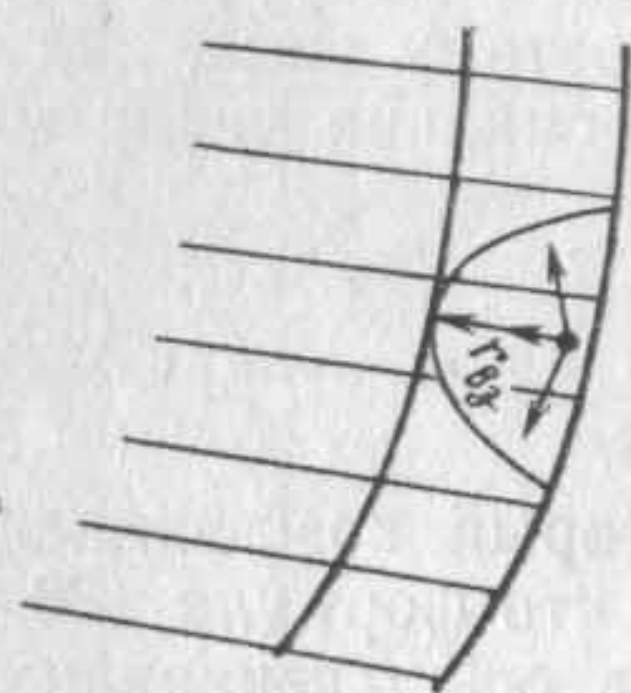


Рис. 45

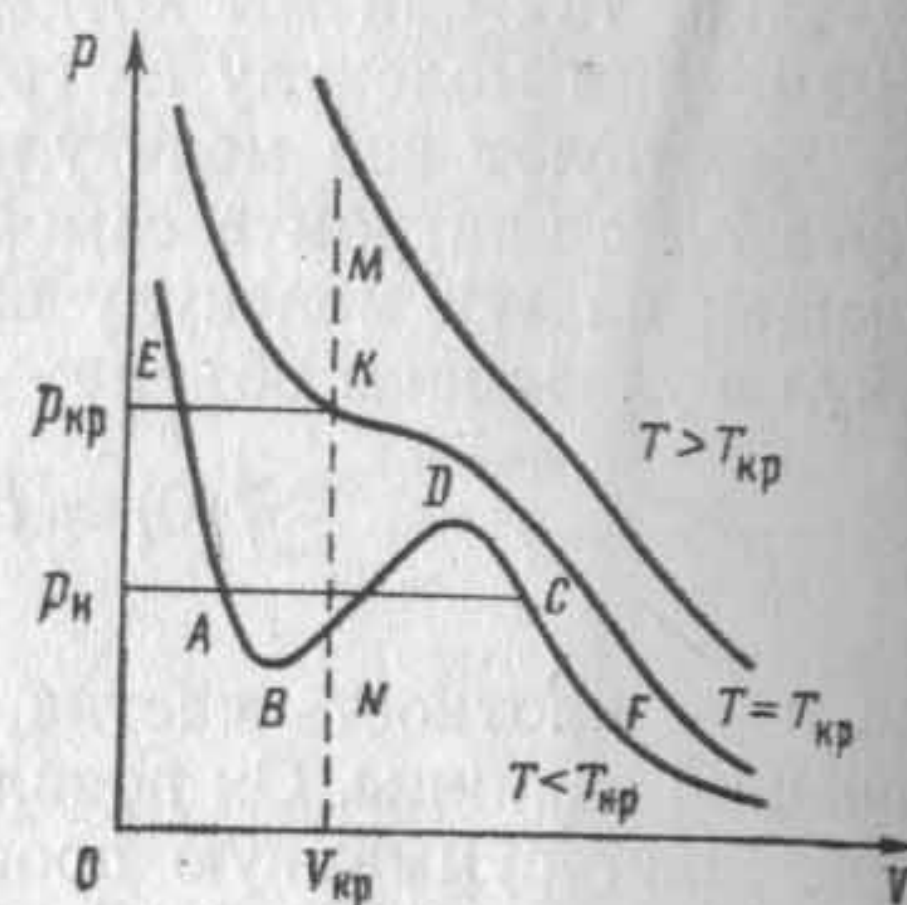


Рис. 46

Это уравнение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. Оно является приближенным, но качественно хорошо описывает не только газ, но и жидкость, а также переходы между этими фазами и двухфазное состояние.

На рис. 46 показаны *изотермы* уравнения Ван-дер-Ваальса для различных температур. Изотермы, имеющие минимум и максимум, описывают и жидкость и газ. Подробнее изотермы Ван-дер-Ваальса будут рассмотрены в дальнейшем.

При больших объемах среднее расстояние между молекулами много больше радиуса взаимодействия между молекулами $r_{\text{ср}} \gg r_{\text{вз}}$ и газ Ван-дер-Ваальса должен переходить в идеальный газ. Убедимся в этом. Раскладывая p из (36.5) в ряд по $1/V$, найдем

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{RTb - a}{V^2} + \dots \quad (36.6)$$

При больших V вторым и последующими слагаемыми можно пренебречь, и мы получаем уравнение Клапейрона—Менделеева.

§ 37. Термодинамические функции реального газа

Рассматривая термодинамические потенциалы (см. § 31), в частности свободную энергию, мы показали, что давление можно найти, зная свободную энергию, по формуле

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (37.1)$$

Эту формулу мы теперь используем для определения свободной энергии по давлению. Подставляя в (37.1) давление $p(V, T)$, полученное из уравнения Ван-дер-Ваальса, и интегрируя, находим

$$F = \int \left(\frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} \right) dV + C(T) = - \frac{a}{V} - RT \ln(V-b) + C(T), \quad (37.2)$$

здесь $C(T)$ — пока неизвестная функция.

Зная свободную энергию, легко найти энтропию

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = R \ln(V-b) - \frac{dC}{dT} \quad (37.3)$$

и внутреннюю энергию реального газа

$$U = F + TS = - \frac{a}{V} - RT \ln(V-b) + C(T) + RT \ln(V-b) - T \frac{dC}{dT} = - \frac{a}{V} + C(T) - T \frac{dC}{dT}. \quad (37.4)$$

Первое слагаемое в (37.4) связано с наличием взаимодействия между молекулами. Оно представляет собой среднюю потенциальную энергию газа. Поскольку средняя потенциальная энергия зависит от среднего расстояния между молекулами, а среднее расстояние зависит от объема, то естественно, что средняя потенциальная энергия зависит от объема.

Два других слагаемых — это средняя кинетическая энергия молекул реального газа. Напомним, что кинетические энергии $T(p)$ идеального и реального газов имеют одинаковый вид. Поэтому распределение молекул газа по скоростям в обоих случаях должно быть распределением Максвелла, и на одну квадратичную степень свободы должна приходиться одна и та же энергия, равная $\frac{1}{2}kT$.

Таким образом, внутренняя энергия реального газа будет иметь вид

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (37.5)$$

Сравнивая (37.4) и (37.5), находим

$$C(T) - T \frac{dC}{dT} = C_V T. \quad (37.6)$$

Обратимся теперь к энтропии газа Ван-дер-Ваальса (37.3) и сравним ее с энтропией идеального газа (23.7)

$$S = R \ln V + C_V \ln T + S_0.$$

Первое слагаемое в этих выражениях для энтропии связано с неопределенностью положения частиц. Мера неопределенности для реального газа при одном и том же объеме V меньше, чем для идеального, так как каждая молекула разбросана по меньшему доступному объему $V-b$.

Второе слагаемое связано с неопределенностью импульсов, которая должна быть одинаковой для обоих случаев. Следовательно, выражение для энтропии газа Ван-дер-Ваальса окончательно принимает вид

$$S = R \ln(V-b) + C_V \ln T + S_0. \quad (37.7)$$

Сравнивая (37.3) и (37.7), находим дифференциальное уравнение для функции $C(T)$

$$-\frac{\partial C}{\partial T} = C_V \ln T + S_0,$$

интегрируя которое, находим

$$C(T) = -C_V T \ln T + (C_V - S_0)T.$$

Последнее равенство согласуется также с (37.6).

Подставляя $C(T)$ в (37.2), получим окончательное выражение для свободной энергии

$$F = -\frac{a}{V} - RT \ln(V-b) + C_V T - C_V T \ln T - S_0 T. \quad (37.8)$$

Наконец, нетрудно, пользуясь определением (31.12), найти потенциал Гиббса

$$G = pV + F = pV - \frac{a}{V} + C_V T - RT \ln(V-b) - C_V T \ln T - S_0 T. \quad (37.9)$$

Пример. Рассмотрим процесс расширения в пустоту реального газа. Предположим, что в начальный момент газ занимал объем V , а в конце процесса — $2V$. Процесс будет адиабатическим, кроме того, газ не совершит никакой работы, следовательно, внутренняя энергия газа не меняется, т. е. $U_n = U_k$, или

$$C_V T_k - \frac{a}{2V} = C_V T_n - \frac{a}{V}.$$

Как видим, температура газа при этом понизится

$$T_k = T_n - \frac{a}{2C_V V}.$$

После расширения газа молекулы стали находиться в среднем на больших расстояниях. Но в реальном газе между ними существуют силы притяжения. Следовательно, при раз-

движении молекул была совершена работа. Откуда была взята энергия для совершения этой работы? На это пошла часть кинетической энергии молекул, что соответствует понижению температуры газа.

§ 38. Переходы между жидкой и газообразной фазами, двухфазное состояние. Критическая точка

В § 36 мы уже упомянули об изотермах газа Ван-дер-Ваальса. Они показаны на рис. 46. Уравнение Ван-дер-Ваальса (36.5) описывает и жидкость и газ. Если температура достаточно велика, а именно больше критической $T_{кр}$, то, уменьшая объем газа при постоянной температуре, мы не заметим, когда газ превратится в жидкость. Это будет происходить постепенно. Если же осуществлять изотермическое сжатие при $T < T_{кр}$, то мы увидим, что начиная с момента, когда давление p достигнет давления насыщающих паров вещества при данной температуре p_n , начнется конденсация газа. Появится граница раздела жидкость — газ, и до тех пор, пока весь газ не конденсируется, мы будем иметь двухфазное состояние. При этом давление $p = p_n$ будет оставаться постоянным. На рис. 46 двухфазному состоянию соответствует прямолинейный участок AC . Таким образом, при $T < T_{кр}$ согласно уравнению Ван-дер-Ваальса изотерма должна идти вдоль $ABDC$. На опыте же наблюдается участок AC , соответствующий двухфазному состоянию.

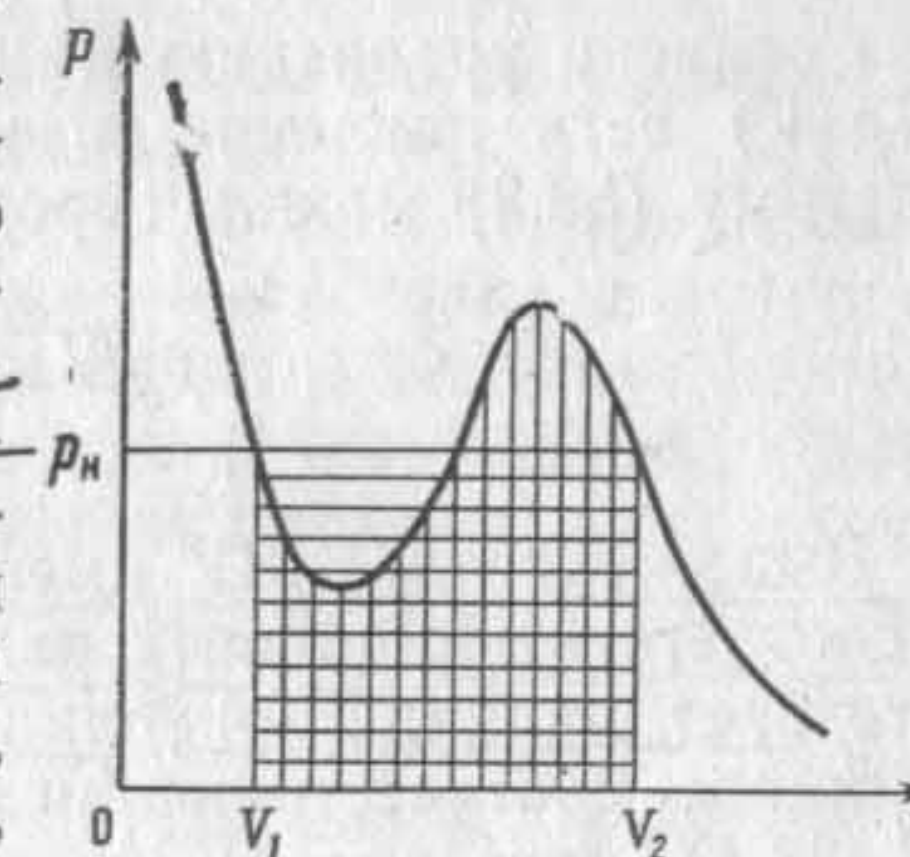


Рис. 47

Попробуем найти давление насыщающих паров p_n при данной температуре T и тем самым определить расположение горизонтального участка изотермы. Пусть в цилиндре, закрытом поршнем,двигающимся без трения, находится газ Ван-дер-Ваальса, и пусть внешнее давление поддерживается постоянным и равным p_n (это значение можно взять из эксперимента), а сам цилиндр находится в контакте с термостатом, имеющим температуру T . Где будет находиться поршень? Легко понять, что с равной вероятностью он будет находиться в любом положении, соответствующем объему $V_1 < V < V_2$, т. е. двухфазному состоянию вещества, как показано на рис. 47. С другой стороны, так как процесс изотермический и изобарический одновременно, потенциал Гиббса должен оставаться постоянным для всех объемов из интервала $V_1 \leq V \leq V_2$. Следовательно,

$$G(V_1) - G(V_2) = 0. \quad (38.1)$$

Потенциал Гиббса для газа Ван-дер-Ваальса определяется формулой (37.9). Используя ее, выражение (38.1) можно переписать следующим образом:

$$G(V_2) - G(V_1) = p_n(V_2 - V_1) - \frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1} - RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}. \quad (38.2)$$

Выражение справа есть разность двух функций от объема V в точках V_2 и V_1 . Его можно переписать в виде следующего интеграла:

$$G(V_2) - G(V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(p_n + \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} \right) dV = 0. \quad (38.3)$$

Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса $RT/(V-b) - a/V^2 = p(V)$ есть давление изотермы Ван-дер-Ваальса $ABDC$. Поэтому (38.3) можно переписать так:

$$\int_{V_1}^{V_2} p_n dV = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (38.4)$$

Выражение $p(V)dV$ имеет смысл дифференциала работы, а соответствующий интеграл от dA на диаграмме p, V соответствует площади криволинейной трапеции под кривой $p(V)$. Площадь, соответствующая интегралу в левой части равенства (38.4), показана на рис. 47 горизонтальной штриховкой, а интегралу в правой части — вертикальной штриховкой. Две заштрихованные площади должны быть равны друг другу. Поэтому площади «нижней полувогнутости» и «верхней полувогнутости» равны между собой. Мы получаем правило Максвелла для определения давления насыщающих паров при данной температуре. Легко видеть, что это правило однозначно определяет зависимость $p_n(T)$.

Обратимся теперь опять к изотермам Ван-дер-Ваальса при $T < T_{кр}$ и зададимся вопросом: чему соответствуют участки изотермы AB и DC ? Оказывается, что участок AB соответствует перегретой жидкости, т. е. такой жидкости, в которой имеются все условия для начала кипения, но из-за отсутствия центров парообразования оно не начинается. Участок DC соответствует переохлажденному пару, т. е. такому пару, который способен конденсироваться, но этого не происходит, поскольку в нем отсутствуют центры конденсации. Эти состояния являются метастабильными. Вещество не может находиться в них бесконечно долго, а под действием возмущений перейдет рано или поздно в абсолютно устойчивое двухфазное состояние.

Итак, мы подробно разобрали, что происходит с газом Ван-дер-Ваальса при температурах выше и ниже критической. Обратимся теперь к самой критической точке. Поместим

один моль газа Ван-дер-Ваальса при температуре ниже критической в сосуд объемом $V_{кр}$ и будем медленно нагревать его при постоянном объеме, т. е. будем двигаться по критической изохоре NKM (см. рис. 46). Что при этом будет происходить с веществом? Сначала в сосуде будут находиться и жидкость и газ, и мы увидим мениск, разделяющий две эти фазы. При приближении к критической точке он исчезает, зато мы увидим довольно сильные флуктуации плотности вещества, которые пропадают при дальнейшем увеличении температуры. Явление сильных флуктуаций плотности в критической точке называют критической опалесценцией. Если мы будем проводить процесс в обратном направлении, то сначала вещество будет однородным — это газ. В критической точке происходит замутнение, при этом выпадают капли «дождя» и образуется мениск, разделяющий жидкость и газ.

Как найти параметры критической точки по уравнению Ван-дер-Ваальса? Критическая точка — это точка, в которой сливаются минимум и максимум изотермы. Поскольку критическая точка является предельной точкой максимума (или минимума), в ней выполнено условие экстремума

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0. \quad (38.5)$$

Во-вторых, поскольку она является предельным положением точки, лежащей между точкой максимума и точкой минимума, то она является точкой перегиба. Поэтому

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0. \quad (38.6)$$

Наконец, она лежит на одной из изотерм Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (38.7)$$

Решая систему уравнений (38.5) — (38.7), можно получить

$$T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}, \quad V_{кр} = 3b, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}. \quad (38.8)$$

В заключение рассмотрим подробнее явление критической опалесценции. Возьмем газ Ван-дер-Ваальса под поршнем, к которому извне приложено постоянное давление p_0 , и исследуем флуктуации объема. Цилиндр находится в контакте с термостатом. В этом случае положение поршня будет флуктуировать, следовательно, будут флуктуировать объем и средняя плотность.

В качестве внутреннего параметра возьмем объем. Рассмотрим плотность распределения вероятности объема V :

$$w(V) = C e^{-\frac{G(V)}{kT}}. \quad (38.9)$$

Так как процесс изобарический, то в показателе экспоненты стоит потенциал Гиббса. Потенциал Гиббса является разновидностью свободной энергии, и он имеет минимум в положении равновесия (см. § 32), поэтому $\frac{\partial G(V)}{\partial V} = 0$. Подставляя сюда потенциал Гиббса (37.9), в котором положим давление равным внешнему давлению p_0 , получим

$$\frac{\partial G}{\partial V} = p_0 + \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V-b} = p_0 - p(V_0) = 0. \quad (38.10)$$

Таким образом, равновесию соответствует обычная ситуация, когда давление газа под поршнем равно внешнему давлению p_0 . Предположим, что $p_0 > p_{кр}$, тогда V_0 определяется из уравнения (38.10) однозначно.

Предположим, что флуктуации объема относительно невелики, т. е. $\Delta V/V_0 \ll 1$, где $\Delta V = V - V_0$. Тогда можно разложить потенциал Гиббса $G(V)$ в ряд Тейлора в окрестности положения равновесия V_0

$$G(V) = G(V_0) + \frac{\partial G}{\partial V}(V_0) \Delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial V^2}(V_0) \Delta V^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 G}{\partial V^3}(V_0) \Delta V^3 + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 G}{\partial V^4}(V_0) \Delta V^4 + \dots \quad (38.11)$$

В положении равновесия, как указывалось, $\partial G/\partial V(V_0) = 0$.

Если внешнее давление p_0 больше критического $p_{кр}$ (или V_0 лежит вне $[V_1, V_2]$), то $\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}(V_0) \neq 0$, и мы можем приближенно заменить распределение (38.9) распределением

$$w(V) = C e^{-\frac{G(V_0)}{kT}} e^{-\frac{G''(V_0) \Delta V^2}{2kT}} = C' e^{-\frac{G''(V_0) \Delta V^2}{2kT}}. \quad (38.12)$$

Это распределение Гаусса, дисперсия которого равна

$$\sigma^2 = \langle \Delta V^2 \rangle = \frac{\int \Delta V^2 e^{-\frac{G''(V_0) \Delta V^2}{2kT}} d\Delta V}{\int e^{-\frac{G''(V_0) \Delta V^2}{2kT}} d\Delta V}.$$

Интегралы здесь берутся по всем ΔV , для которых справедливо разложение (38.11). Сделаем замену переменной:

$$y = \sqrt{\frac{G''(V_0)}{kT}} \Delta V.$$

Тогда дисперсия преобразуется к виду

$$\sigma^2 = \langle \Delta V^2 \rangle = \frac{kT}{G''(V_0)} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-y^2/2} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2} dy}.$$

Мы здесь распространили интеграл до $-\infty$, так как в силу малости постоянной Больцмана k пределы очень велики по абсолютной величине, и с высокой точностью их можно заменить бесконечными.

Посчитав интегралы, окончательно получим

$$\sigma^2 = \langle \Delta V^2 \rangle = \frac{kT}{G''(V_0)}. \quad (38.13)$$

Пусть теперь мы находимся в критической точке, т. е. $V_0 = V_{кр}$. Тогда, используя (38.10), найдем, что

$$\frac{\partial^2 G}{\partial V^2} = -\frac{\partial p}{\partial V}(V_{кр}), \quad \frac{\partial^3 G}{\partial V^3} = -\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V_{кр}).$$

Но по условию (38.5) и (38.6) в критической точке

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0.$$

Таким образом, в критической точке в разложении потенциала Гиббса следует удерживать член $\frac{1}{24} \frac{\partial^4 G}{\partial V^4}(V_0) \Delta V^4$. Подставляя это выражение в (38.9), получим

$$w(\Delta V) = C' e^{-\frac{G^{IV}(V_0)}{24kT} \Delta V^4}. \quad (38.14)$$

Дисперсия этого распределения

$$\sigma_{кр}^2 = \langle \Delta V^2 \rangle = \frac{\int \Delta V^2 e^{-\frac{G^{IV}(V_0)}{24kT} \Delta V^4} d\Delta V}{\int e^{-\frac{G^{IV}(V_0)}{24kT} \Delta V^4} d\Delta V}.$$

Сделаем замену переменной $\left(\frac{G^{IV}(V_0)}{kT}\right)^{1/4} \Delta V = y$, получим

$$\sigma_{кр}^2 = \left(\frac{kT}{G^{IV}(V_0)}\right)^{1/2} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-\frac{y^4}{24}} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{y^4}{24}} dy} = a \left(\frac{kT}{G^{IV}(V_0)}\right)^{1/2}, \quad (38.15)$$

где a — числовая постоянная.

Сравним дисперсию флуктуаций объема при $T = T_{кр}$ и $T > T_{кр}$. Поделив $\sigma_{кр}^2$ на σ^2 , в силу (38.13) и (38.15) имеем

$$\frac{\sigma_{кр}^2}{\sigma^2} = a \frac{G''(V_0)}{(G^{IV}(V_0) kT)^{1/2}}.$$

В силу малости постоянной Больцмана k

$$\sigma_{кр}^2 / \sigma^2 \gg 1. \quad (38.16)$$

Мы видим, что в критической точке флуктуации объема, а следовательно и флуктуации плотности газа Ван-дер-Ваальса, резко возрастают.

§ 39. Статистический вывод постоянных Ван-дер-Ваальса

Воспользуемся методом статистической суммы и найдем постоянные в уравнении Ван-дер-Ваальса. Запишем гамильтониан реального газа

$$\mathcal{H}(z) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_0} + \sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (39.1)$$

где $i, j = 1, 2, \dots, N$.

Первое слагаемое — это кинетическая энергия молекул газа, второе — потенциальная энергия взаимодействия молекул со стенками сосуда. Эти два слагаемых полностью совпадают с соответствующими членами в гамильтониане идеального газа (ср. с (34.7)). Последнее слагаемое — это потенциальная энергия взаимодействия между отдельными молекулами. Будем учитывать лишь парные взаимодействия между молекулами. Каждая молекула взаимодействует с $(N-1)$ молекулами, а следовательно, последняя сумма в (39.1) содержит $N(N-1)/2$ слагаемых. Будем также предполагать, что потенциал взаимодействия между молекулами $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ зависит только от расстояния между ними $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| = r_{ij}$. График зависимости $\Phi(r_{ij})$ для газа Ван-дер-Ваальса показан на рис. 43.

Найдем теперь выражение для статистической суммы реального газа. Как и в случае идеального газа, ее можно представить в виде произведения

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_p \cdot \mathcal{Z}_q,$$

где первый сомножитель совпадает с соответствующим сомножителем для идеального газа и определяется формулой (34.10).

Рассмотрим второй сомножитель:

$$\mathcal{Z}_q = \int \dots \int_V e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i<j} \Phi(r_{ij})} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i. \quad (39.2)$$

Интеграл берется по всему объему, занимаемому газом, так

как только внутри объема $e^{\sum_{i=1}^N \Pi(\vec{r}_i)} = 1$, а вне него этот сомножитель равен нулю. Мы видим, что этот интеграл уже не разбивается на произведение N однотипных интегралов. Обозначим

$$f_{ij} = e^{-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}} - 1. \quad (39.3)$$

Тогда

$$e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i<j} \Phi(r_{ij})} = \prod_{i<j} (1 + f_{ij}).$$

В последнем выражении раскроем скобки, произведя перемножение. После этого оставим лишь члены, линейные по f_{ij} :

$$\prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i<j}^{N(N-1)/2} f_{ij} + \dots, \quad (39.4)$$

где точки обозначают члены второго порядка малости по f_{ij} , имеющие вид $f_{ik} \cdot f_{lm}$, и выше. Основанием для отбрасывания этих членов является, как показывает исследование, малость параметра $r_{вз}^3/V \ll 1$.

Таким образом, мы рассчитываем первую поправку к статистической сумме $\mathcal{Z}_q$ идеального газа, связанную с учетом взаимодействия между молекулами. Подставляя (39.4) в (39.2), получаем

$$\mathcal{Z}_q = \int \dots \int_V \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i + \int \dots \int_V \sum_{i<j} f_{ij} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i.$$

Здесь первое слагаемое совпадает с $\mathcal{Z}_q$ идеального газа (34.8), а второе содержит $N(N-1)/2$ одинаковых слагаемых, отличающихся лишь перестановкой аргументов. Поэтому статистическую сумму $\mathcal{Z}_q$ можно переписать следующим образом:

$$\mathcal{Z}_q = \mathcal{Z}_q^{ид} + \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int_V f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \prod_{k=3}^N d\vec{r}_k. \quad (39.5)$$

Интеграл разбивается на произведение $N-2$ однотипных однократных интегралов по аргументам $\vec{r}_k$, каждый из которых дает V , и двумерного интеграла

$$\int_{V_1} \int_{V_2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12}(r_{12}). \quad (39.6)$$

Сделаем следующую замену переменных:

$$\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad \vec{r}_0 = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2}.$$

Якобиан этого преобразования равен единице, поэтому $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = d\vec{r}_{12} d\vec{r}_0$, а интеграл (39.6) запишется так:

$$\int_V d\vec{r}_0 \int_{-\infty}^{\infty} f(r_{12}) d\vec{r}_{12} = V \int_{-\infty}^{\infty} f(r_{12}) d\vec{r}_{12}.$$

Здесь использовано, что радиус взаимодействия между молекулами много меньше линейных размеров сосуда, т. е.

$$r_{\text{вз}} \ll V^{1/3}.$$

Подставим теперь вместо $f(r_{12})$ его выражение (39.3) и подставим найденные интегралы в (39.5), получаем

$$\mathcal{Z}_q = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int \left[1 - e^{-\frac{\Phi(r_{12})}{kT}} \right] d\vec{r}_{12}.$$

Учитывая, что N велико, и вводя обозначение

$$J = \int \left[e^{-\frac{\Phi(r_{12})}{kT}} - 1 \right] d\vec{r}_{12}, \quad (39.7)$$

находим

$$\mathcal{Z}_q = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} J \right). \quad (39.8)$$

Зная потенциал взаимодействия между молекулами $\Phi(r_{12})$, интеграл (39.7) можно вычислить и найти J как функцию от температуры T .

Зная $\mathcal{Z}_q$, мы можем по формуле (34.2) найти ту часть свободной энергии реального газа, которая зависит от объема: $F = -kT \ln \mathcal{Z}_q + \dots$

(точки обозначают функцию только температуры), и уравнение состояния реального газа

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Z}_q = \frac{NkT}{V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} J \right).$$

$N^2 J/V$ при достаточно больших V много меньше единицы, поэтому следует разложить $\ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} J \right)$ в ряд Тейлора. Тогда

уравнение состояния реального газа окончательно примет вид

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 J kT}{2V^2}. \quad (39.9)$$

Учитывая, что для одного моля газа $N = N_0 = R/k$, перепишем (39.9) так:

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{RTN_0 J}{2V^2}. \quad (39.10)$$

Таким образом, мы получили первый поправочный член по объему (второе слагаемое). Как мы показали в § 36, для больших объемов уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать в виде (36.6).

Сравнивая (39.10) и (36.6), получаем

$$a - RTb = \frac{RTN_0 J}{2}. \quad (39.11)$$

Итак, мы вычислили некоторую комбинацию из интересующих нас констант a и b . Можно ли, используя ее, найти a и b ? Да, это можно сделать, если выяснить зависимость $J(T)$.

Перейдем в интеграле (39.7) к сферическим координатам и проинтегрируем по углам φ и θ :

$$\begin{aligned} J &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty \left[e^{-\frac{\Phi(r_{12})}{kT}} - 1 \right] r_{12}^2 dr_{12} = \\ &= 4\pi \int_0^\infty r^2 \left[e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1 \right] dr. \end{aligned} \quad (39.12)$$

Вспомним, что для газа Ван-дер-Ваальса ранее мы заметили реальный потенциал взаимодействия зависимостью, показанной на рис. 43. В этом случае интеграл (39.12) разобьется на два

$$J = 4\pi \int_0^{r_0} [-r^2] dr + 4\pi \int_{r_0}^\infty \left[e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr.$$

Предполагая, что во втором интеграле $\Phi(r) \ll kT$, разложим экспоненту в ряд Тейлора и, учитывая знак $\Phi(r)$, получим

$$J = -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{4\pi}{kT} \int_{r_0}^\infty |\Phi(r)| r^2 dr. \quad (39.13)$$

Подставим (39.13) в (39.11), получим

$$a - RbT = 2\pi RTN_0 \left[-\frac{r_0^3}{3} + \frac{1}{kT} \int_{r_0}^\infty |\Phi(r)| r^2 dr \right].$$

Приравнивая члены при нулевой и первой степенях T , получим выражения для параметров уравнения Ван-дер-Ваальса

$$a = 2\pi N_0^2 \int_0^\infty |\Phi(r)| r^2 dr, \quad (39.14)$$

$$b = \frac{2}{3} \pi N_0 r_0^3.$$

Итак, мы видим, что метод статистической суммы позволяет вычислить постоянные в уравнении Ван-дер-Ваальса. Однако из проведенного в этом параграфе рассмотрения еще не следует справедливость самого уравнения Ван-дер-Ваальса. Метод статистической суммы говорит нам лишь, что для разреженных газов константы a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса определяются формулами (39.14). Однако метод статистической суммы не позволяет найти уравнение состояния вблизи критической точки, так как это связано с серьезными математическими трудностями, которые до сих пор не преодолены.

ГЛАВА 9

Временная корреляция флуктуаций. Формула Найквиста

§ 40. Корреляционная функция и спектральная плотность

В этом параграфе мы введем некоторые определения. Пусть имеется некоторый случайный процесс $x(t)$. Это означает, что для каждого значения t зависимая переменная x представляет собой случайную величину, например координату флуктуирующего поршня. В результате многократного наблюдения случайной функции $x(t)$ можно получить множество функций $x_k(t)$, называемых реализациями, каждая из которых является результатом очередного эксперимента. Так как в различные моменты времени t случайная величина $x(t)$, вообще говоря, имеет различные вероятностные характеристики, то одномерная плотность распределения случайной величины $x(t)$ будет зависеть от времени. Обозначим ее $w_1(x(t), t)$. Для нее справедливо условие нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} w_1(x, t) dx = 1.$$

Она позволяет найти среднее значение случайной величины $x(t)$

$$\langle x(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} w_1(x, t) x dx, \quad (40.1)$$

которое в общем случае является функцией времени. Его можно находить также как среднее арифметическое значений случайной величины по различным реализациям (см. (4.8)).

Одномерное распределение $w_1(x(t), t)$ далеко не полно описывает случайную функцию. Значительно более полную информацию о свойствах случайного процесса позволяет получить двумерная плотность распределения вероятности $w_2(x_1(t_1), t_1; x_2(t_2), t_2)$. Здесь моменты времени t_1 и t_2 выбираются произвольно, в функцию распределения вероятности они входят как параметры. Используя двумерную плотность распределения вероятности, можно ввести важную характеристику случайного процесса — его корреляционную функцию.

Корреляционной функцией случайного процесса $x(t)$ называют функцию

$$\mathcal{K}_x(t_1, t_2) = \langle (x(t_1) - \langle x(t_1) \rangle)(x(t_2) - \langle x(t_2) \rangle) \rangle, \quad (40.2)$$

т. е.

$$\mathcal{K}_x(t_1, t_2) = \iint_{-\infty}^{\infty} \omega_2(x_1, t_1, x_2, t_2) [x_1 - \langle x_1 \rangle] \times \\ \times [x_2 - \langle x_2 \rangle] dx_1 dx_2. \quad (40.3)$$

Здесь средние $\langle x_1 \rangle$ и $\langle x_2 \rangle$ определяются по одномерной плотности распределения вероятности $\omega_1(x, t)$ согласно формуле (40.1).

Раскрывая скобки, нетрудно проверить, что (40.2) можно записать в виде

$$\mathcal{K}_x(t_1, t_2) = \langle x(t_1)x(t_2) \rangle - \langle x(t_1) \rangle \langle x(t_2) \rangle.$$

Заметим, что из определения корреляционной функции (40.2) следует, что

$$\mathcal{K}_x(t_1, t_2) = \mathcal{K}_x(t_2, t_1). \quad (40.4)$$

Для одинаковых моментов времени $t_1 = t_2$ корреляционная функция $\mathcal{K}_x(t, t)$ совпадает с дисперсией случайной величины $x(t)$ в момент времени t , действительно,

$$\mathcal{K}_x(t, t) = \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle.$$

Случайный процесс называется *стационарным* в узком смысле, если выполнены два условия:

1) среднее значение случайной величины не зависит от времени:

$$\langle x(t) \rangle = \text{const};$$

2) корреляционная функция зависит только от одной переменной — разности времен:

$$\mathcal{K}_x(t_1, t_2) = \mathcal{K}_x(t_2 - t_1) = \mathcal{K}_x(\tau).$$

Спектральной плотностью стационарного случайного процесса $x(t)$ называют функцию

$$S_x(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} \mathcal{K}_x(\tau) d\tau. \quad (40.5)$$

Это означает, что спектральная плотность является образом Фурье от корреляционной функции. Нетрудно написать и обратное преобразование

$$\mathcal{K}_x(\tau) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} S_x(\omega) d\omega. \quad (40.6)$$

Из (40.4) в случае стационарного процесса вытекает равенство

$$\mathcal{K}_x(\tau) = \mathcal{K}_x(-\tau).$$

Если учесть (40.5), то получим $S_x(\omega) = S_x(-\omega)$. Это равенство позволяет переписать (40.6) в виде

$$\mathcal{K}_x(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \cos \omega\tau S_x(\omega) d\omega.$$

Если $\tau = 0$, то

$$\mathcal{K}_x(0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} S_x(\omega) d\omega,$$

или, переходя от круговой частоты ω к обычной $f = \omega/2\pi$,

$$\mathcal{K}_x(0) = \int_0^{\infty} S_x(2\pi f) df.$$

Из определения $\mathcal{K}_x(\tau)$ и $S_x(\omega)$ можно вывести, что

$$S(\omega) \geq 0.$$

Пример. Пусть случайный процесс имеет ряд импульсов стандартной высоты a и стандартной протяженности T_0 , которые следуют друг за другом, начинаясь в случайные моменты времени (рис. 48). Пусть среднее время промежутка между начальными точками импульсов задано, и оно много больше длительности самого импульса:

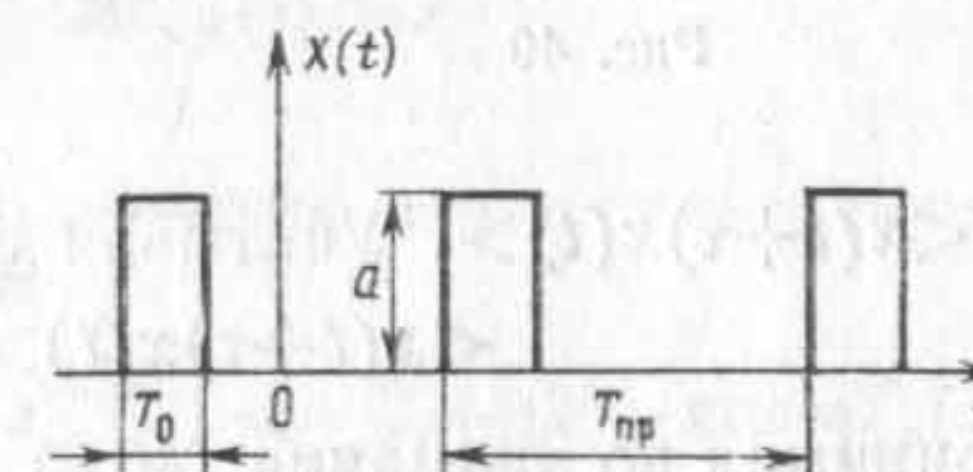


Рис. 48

$$T_{\text{пр}} \gg T_0. \quad (40.7)$$

Посчитаем корреляционную функцию такого случайного процесса. Обозначим через $P(t)$ вероятность того, что в некоторый момент t имеется импульс. Легко сообразить, что в стационарном случае вероятность $P(t) = P$ совпадает с той долей времени, в течение которой имеется импульс, и равна

$$P(t) = \frac{T_0}{T_{\text{пр}}} = \text{const}. \quad (40.8)$$

Пусть далее $P(\tau|t)$ — вероятность того, что за время τ импульс не кончится при условии, что в момент t он был. Глядя на рис. 49 и учитывая, что начало импульса распре-

лено равномерно, нетрудно определить эту вероятность:

$$P(\tau|t) = \begin{cases} \frac{T_0 - \tau}{T_0}, & \text{если } \tau < T_0; \\ 0, & \text{если } \tau > T_0. \end{cases} \quad (40.9)$$

Найдем среднее значение нашей случайной функции

$$\langle x \rangle = aP(t) = \frac{aT_0}{T_{\text{пр}}}.$$

В силу условия (40.7) это выражение много меньше a , поэтому приближенно корреляционную функцию $\mathcal{K}_x(\tau) = \langle x(t+\tau)x(t) \rangle = \langle x \rangle^2$ можно записать так: $\mathcal{K}_x(\tau) =$

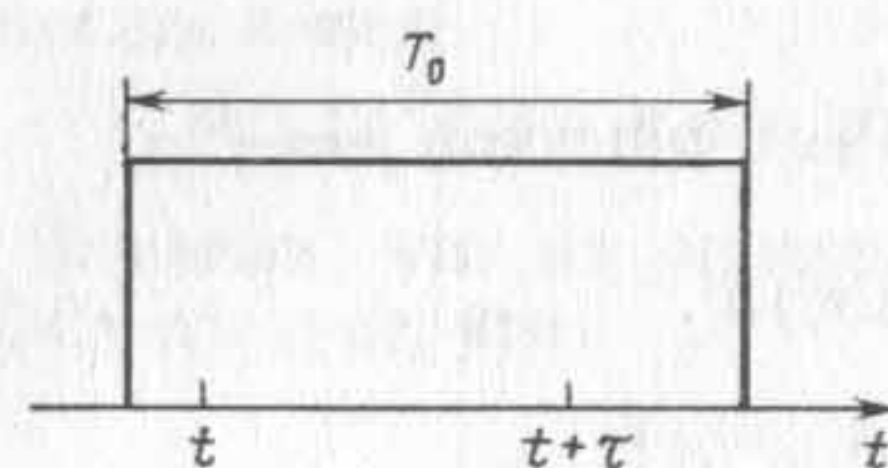


Рис. 49

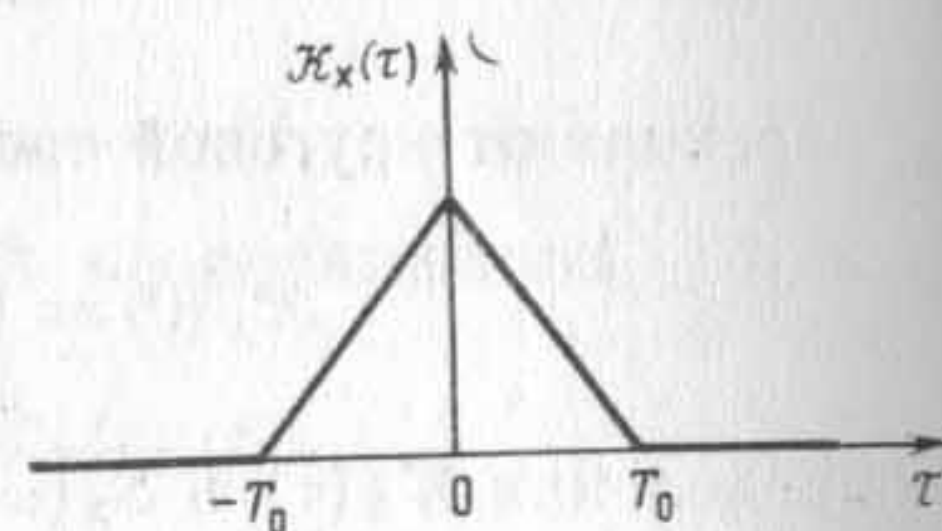


Рис. 50

$= \langle x(t+\tau)x(t) \rangle$. Учитывая смысл $P(t)$ и $P(\tau|t)$, имеем

$$\langle x(t+\tau)x(t) \rangle = a^2 P(t) P(\tau|t).$$

Принимая во внимание (40.8) и (40.9), находим

$$\mathcal{K}_x(\tau) = \begin{cases} a^2 P(t) P(\tau|t) = a^2 \frac{T_0 - \tau}{T_0}, & \text{если } \tau < T_0; \\ 0, & \text{если } \tau \geq T_0. \end{cases} \quad (40.10)$$

Для $\tau < 0$ функцию $\mathcal{K}_x(\tau)$ продолжаем четным образом. Положив $\tau = 0$, найдем $\mathcal{K}_x(0) = a^2 \frac{T_0}{T_{\text{пр}}}$. График зависимости $\mathcal{K}_x(\tau)$ показан на рис. 50.

Спектральная плотность нашего процесса равна согласно определению (40.5)

$$S_x(\omega) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} \mathcal{K}_x(\tau) d\tau = 2a^2 \frac{1}{T_{\text{пр}}} \int_{-\infty}^{\infty} (T_0 - |\tau|) e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (40.11)$$

Интеграл (40.11) удобно взять по частям, заметив, что согласно (40.10)

$$\mathcal{K}_x''(\tau) = \frac{a^2}{T_{\text{пр}}} [\delta(\tau - T_0) - 2\delta(\tau) + \delta(\tau + T_0)].$$

Здесь $\delta(\tau - a)$ — дельта-функция, для которой справедливо равенство (9.3):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\tau - a) e^{i\omega\tau} d\tau = e^{i\omega a} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - a) e^{i\omega(t-a)} d(t - a) = e^{i\omega a}. \quad (40.12)$$

Итак, интегрируя (40.11) по частям, получим

$$S_x(\omega) = 2 \frac{\mathcal{K}_x(\tau)}{i\omega} \Big|_{-\infty}^{\infty} - 2 \frac{1}{i\omega} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} \mathcal{K}_x'(\tau) d\tau.$$

Так как корреляционная функция на бесконечности равна нулю (см. рис. 5), то останется лишь последнее слагаемое, которое опять проинтегрируем по частям:

$$S_x(\omega) = 2 \frac{\mathcal{K}_x'(\tau)}{\omega^2} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{2}{\omega^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} \mathcal{K}_x''(\tau) d\tau.$$

Первая производная от корреляционной функции на бесконечности также равна нулю, поэтому

$$S_x(\omega) = -\frac{2}{\omega^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega\tau} \mathcal{K}_x''(\tau) d\tau.$$

Подставляя вместо $\mathcal{K}_x''(\tau)$ его значение через дельта-функции и используя (40.12), получим

$$S_x(\omega) = -\frac{2}{\omega^2} \frac{a^2}{T_{\text{пр}}} [e^{i\omega T_0} - 2 + e^{-i\omega T_0}] = \frac{4a^2}{\omega^2 T_{\text{пр}}} (1 - \cos \omega T_0). \quad (40.13)$$

Спектральная плотность процесса $x(t)$ всегда неотрицательна и осциллирует. Она максимальна при $\omega = 0$ и спадает как $1/\omega^2$ при $\omega \rightarrow \infty$.

Устремим теперь длительность импульса к нулю, оставляя площадь под ним постоянной:

$$aT_0 \equiv q_0 = \text{const.}$$

Воспользуемся формулой $\cos \omega T_0 = 1 - (\omega T_0)^2/2 + \dots$ и в пределе при $T_0 \rightarrow 0$ получим формулу

$$S_x(\omega) = \frac{4a^2}{T_{\text{пр}}} \frac{\omega^2 T_0^2}{2\omega^2} = 2a^2 T_0^2 / T_{\text{пр}} = 2 \frac{q_0^2}{T_{\text{пр}}}. \quad (40.14)$$

Спектральная плотность получилась равномерной. Такой случайный процесс называется «белым», потому что спектр обыч-

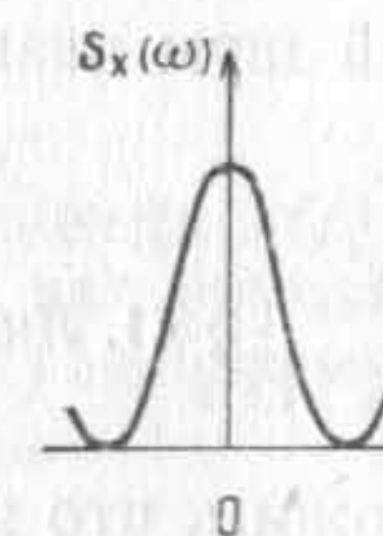


Рис. 51

ного света близок к равномерному. Приведем пример осуществления рассмотренного нами процесса. Пусть между двумя электродами двигаются электроны, создавая случайный импульсный ток $I(t)$. Если проинтегрировать ток по длительности импульса, то мы получим

$$\int I(t) dt = q_0,$$

где q_0 — заряд одного электрона. Следовательно, площадь под импульсом имеет определенный физический смысл. Она будет оставаться постоянной, если устремить к нулю время пролета электрона, и мы можем воспользоваться формулой (40.14). Но $q_0/T_{\text{пр}}$ — это средний ток, текущий в системе. Следовательно,

$$S_x(\omega) = 2q_0 I_0. \quad (40.15)$$

Эта формула называется *формулой Шоттки*, или *формулой дробового шума*.

Рассмотрим теперь корреляционную функцию, соответствующую спектральной плотности (40.15). В силу (40.6)

$$\mathcal{K}_x(\tau) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} S_x(\omega) d\omega = \frac{2q_0 I_0}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} d\omega.$$

Напомним интегральное представление дельта-функции (9.6):

$$\delta(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iyx} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iyx} dx. \quad (40.16)$$

Следовательно, корреляционная функция дробового шума имеет вид

$$\mathcal{K}_x(\tau) = q_0 I_0 \delta(\tau).$$

Подобный шум называется *дельта-коррелированным*, или *белым*.

§ 41. Линейные преобразования случайного процесса

Предположим, что имеется стационарный случайный процесс $x(t)$. Рассмотрим другой процесс $y(t)$, который является линейным преобразованием первого,

$$P_1 \left(\frac{d}{dt} \right) y(t) = P_2 \left(\frac{d}{dt} \right) x(t), \quad (41.1)$$

где P_1 и P_2 — полиномы относительно оператора дифференцирования d/dt .

Зададимся вопросом: как выглядит спектральная плотность второго процесса, если известны корреляционная функция и спектральная плотность первого?

Вместо случайного процесса $x(t)$ удобно рассматривать его спектр

$$x(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} x(t) dt. \quad (41.2)$$

Он является случайной функцией от ω . От спектра можно перейти к самому процессу по обратной формуле

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} x(\omega) d\omega. \quad (41.3)$$

Интегралы (41.2), (41.3) не сходятся в обычном смысле, подобно интегралу (40.16), так как функция $x(t)$ осциллирует вокруг нуля, но не стремится к нулю. Однако их сходимость лучше, чем в (40.16). Интеграл (41.2) определяет $x(\omega)$ как обобщенную функцию. Продифференцировав равенство (41.3), получим

$$\frac{d}{dt} x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} i\omega x(\omega) e^{i\omega t} d\omega.$$

Мы видим, что если спектр случайного процесса $x(t)$ известен и равен $x(\omega)$, то спектр производной dx/dt от него равен $i\omega x(\omega)$.

Введем спектр $y(\omega)$ процесса $y(t)$. Переходя в (41.1) к спектрам и используя указанное правило определения спектра от производной случайной функции, получим

$$y(\omega) = \frac{P_2(i\omega)}{P_1(i\omega)} x(\omega) = L(i\omega) x(\omega), \quad (41.4)$$

где мы обозначили $L(i\omega) = P_2(i\omega)/P_1(i\omega)$.

Итак, зная спектр $x(\omega)$ случайного процесса $x(t)$ и линейное преобразование (41.1), связывающее два случайных процесса, мы можем найти спектр сигнала $y(t)$ по формуле (41.4), а совершив обратное преобразование Фурье

$$y(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} y(\omega) d\omega, \quad (41.5)$$

найдем и сам сигнал $y(t)$.

Предположим, что среднее значение случайного процесса $x(t)$ равно нулю:

$$\langle x(t) \rangle \equiv 0. \quad (41.6)$$

По формуле (41.2) отсюда получаем, что $\langle x(\omega) \rangle = 0$. Далее, используя (41.4), находим, что $\langle y(\omega) \rangle = 0$, наконец, из (41.5) имеем $\langle y(t) \rangle = 0$. При рассмотрении цепочки этих равенств удобно интерпретировать среднее значение как предел среднего арифметического по многим реализациям (см. формулу (4.6) из § 4).

Найдем теперь корреляционную функцию случайного процесса $y(t)$. Используя определение корреляционной функции (40.2) и условие $\langle y(t) \rangle = 0$, получим

$$\mathcal{K}_y(t_2, t_1) = \langle y(t_1)y(t_2) \rangle. \quad (41.7)$$

Перейдем от случайных функций $y(t_1)$ и $y(t_2)$ к их спектрам $y(\omega_1)$ и $y(\omega_2)$ и вычислим выражение

$$\langle y(\omega_1) y^*(\omega_2) \rangle.$$

Здесь звездочка обозначает комплексное сопряжение. Подставляя вместо $y(\omega_1)$ и $y^*(\omega_2)$ их значения (41.4) и усредняя, получим

$$\langle y(\omega_1) y^*(\omega_2) \rangle = L(i\omega_1) L^*(i\omega_2) \langle x(\omega_1) x^*(\omega_2) \rangle. \quad (41.8)$$

Выразим теперь $\langle x(\omega_1) x^*(\omega_2) \rangle$ через корреляционную функцию и спектральную плотность процесса $x(t)$. Подставляя вместо $x(\omega_1)$ и $x^*(\omega_2)$ их значения (41.2), получим

$$\begin{aligned} \langle x(\omega_1) x^*(\omega_2) \rangle &= \left\langle \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_1 t_1 + i\omega_2 t_2} x(t_1) x^*(t_2) dt_1 dt_2 \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_2 t_2 - \omega_1 t_1)} \langle x(t_1) x^*(t_2) \rangle dt_1 dt_2. \end{aligned} \quad (41.9)$$

Но согласно физическому смыслу $x(t)$ — действительная функция, поэтому $x^*(t_2) \equiv x(t_2)$.

Мы видим также, что в силу условия (41.6) $\langle x(t_1)x(t_2) \rangle$ является корреляционной функцией процесса $x(t)$. Поэтому (41.9) можно переписать так:

$$\langle x(\omega_1) x^*(\omega_2) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_2 t_2 - i\omega_1 t_1} \mathcal{K}_x(t_1, t_2) dt_1 dt_2. \quad (41.10)$$

Используем стационарность процесса $x(t)$. По определению стационарного процесса

$$\mathcal{K}_x(t_1, t_2) = \mathcal{K}_x(t_1 - t_2).$$

Сделаем замену переменных

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2}, \quad \tau = t_2 - t_1$$

так, что

$$t_1 = t - \frac{\tau}{2}, \quad t_2 = t + \frac{\tau}{2}.$$

Якобиан преобразования равен 1, поэтому $dt_1 dt_2 = dt d\tau$.

Делая эту замену переменных в (41.10), получим

$$\langle x(\omega_1) x^*(\omega_2) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega_2 - \omega_1)t + i\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}\tau} \mathcal{K}_x(\tau) d\tau dt. \quad (41.11)$$

Этот интеграл распадается на произведение двух интегралов. Интеграл по τ по определению спектральной плотности дает $S_x([\omega_1 + \omega_2]/2)$, а интеграл по t в силу интегрального определения дельта-функции (40.16) дает $\delta(\omega_1 - \omega_2)$. Окончательно

$$\langle x(\omega_1) x^*(\omega_2) \rangle = \delta(\omega_1 - \omega_2) S_x\left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}\right), \quad (41.12)$$

причем вследствие наличия $\delta(\omega_1 - \omega_2)$ можно писать $S_x(\omega_1)$ вместо $S_x(\omega_1 + \omega_2/2)$. Подставляя (41.12) в (41.8), получим

$$\langle y(\omega_1) y^*(\omega_2) \rangle = L(i\omega_1) L^*(i\omega_2) \delta(\omega_2 - \omega_1) S_y(\omega_1). \quad (41.13)$$

Повторяя все рассуждения, которые нас привели к формуле (41.12), для функции $y(t)$ получим

$$\langle y(\omega_1) y^*(\omega_2) \rangle = \delta(\omega_1 - \omega_2) S_y(\omega_1). \quad (41.14)$$

Подставляя (41.14) в (41.13), заменяя ω_2 на ω_1 и отбрасывая дельта-функцию, получим

$$S_y(\omega_1) = L(i\omega_1) L^*(i\omega_1) S_x(\omega_1) = |L(i\omega_1)|^2 S_x(\omega_1). \quad (41.15)$$

Таким образом, мы нашли, как по спектральной функции одного случайного процесса $x(t)$ найти спектральную функцию другого, если они связаны дифференциальным равенством (41.1). Зная спектральную плотность, можно найти корреляционную функцию $\mathcal{K}_y(\tau)$.

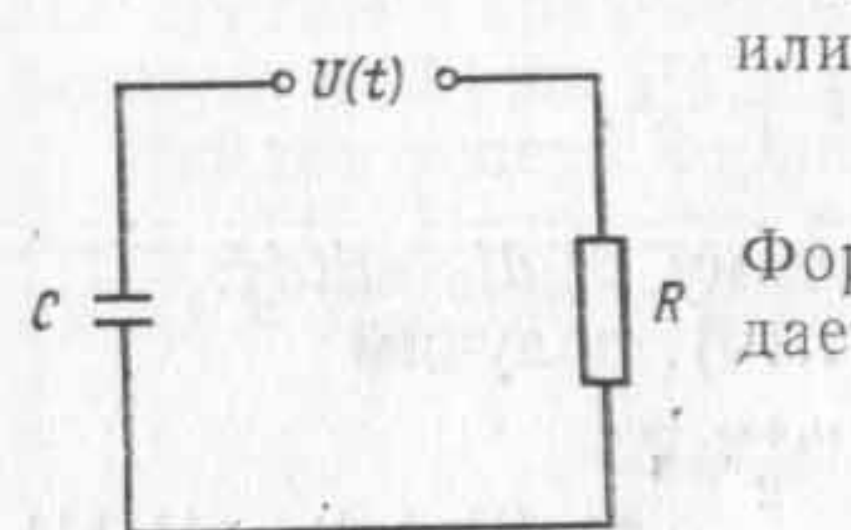
Пример 1. Рассмотрим электрическую цепь, показанную на рис. 52. Здесь C — емкость конденсатора, R — активное сопротивление, $u(t)$ — флуктуирующее напряжение, стационарная случайная функция с известными статистическими характеристиками. Мы хотим найти спектральную плотность флуктуаций заряда на конденсаторе.

Запишем закон Ома

$$u = u_R + u_C = RJ + \frac{Q}{C} = R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C}. \quad (41.16)$$

Выражение (41.16) является частным случаем выражения (41.1). Поэтому можно написать $Q = L(d/dt)u(t)$, где

$$L\left(\frac{d}{dt}\right) = \left(R\frac{d}{dt} + \frac{1}{C}\right)^{-1},$$



или

$$L(i\omega) = (i\omega R + 1/C)^{-1}.$$

Формула (41.15) для нашего примера дает

$$S_Q(\omega) = \frac{S_u(\omega)}{\omega^2 R^2 + 1/C^2}. \quad (41.17)$$

Рис. 52

Пример 2. Рассмотрим механический пример. Будем интересоваться движением частицы массы m_0 , на которую действует упругая сила $-\kappa x$ и случайная сила f с известными характеристиками, а также сила вязкого трения $-\gamma \dot{x}$. Уравнение движения нашей частицы имеет вид

$$m_0 \ddot{x} + \gamma \dot{x} + \kappa x = f.$$

Вместо координаты частицы рассмотрим ее скорость $v = \dot{x}$, уравнение для которой имеет вид

$$m_0 \dot{v} + \gamma v + \kappa \int v dt = f.$$

Если перейти к спектрам, то мы получим

$$(i\omega m_0 + \gamma + \frac{\kappa}{i\omega})v(\omega) = f(\omega).$$

Используя формулу (41.15), найдем для спектральной плотности скорости частицы выражение

$$S_v(\omega) = \frac{\omega^2 S_f(\omega)}{\omega^2 \gamma^2 + (\omega^2 - \omega_0^2)^2 m_0^2}, \quad (41.18)$$

где $S_f(\omega)$ — спектральная плотность случайной силы. Частоту $\omega_0 = (\kappa/m_0)^{1/2}$ называют резонансной частотой.

§ 42. Формула Найквиста

Формула Найквиста позволяет вычислять спектральную плотность тепловых флуктуаций. Вернемся ко второму примеру, рассмотренному в предыдущем параграфе, и попробуем, используя известные нам результаты статистической физики, найти спектральную плотность $S_f(\omega)$ случайной силы f , действующей на частицу.

Из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы мы знаем, что для рассматриваемой частицы

$$\langle \frac{m_0 v^2}{2} \rangle = \frac{kT}{2},$$

или

$$\langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m_0}. \quad (42.1)$$

Предположим, что частица имеет среднюю скорость, равную нулю $\langle v \rangle = 0$, тогда корреляционная функция скорости будет иметь вид

$$\mathcal{K}_v(\tau) = \langle v(t+\tau)v(t) \rangle,$$

а при $\tau=0$ получим

$$\mathcal{K}_v(0) = \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m_0}.$$

Но согласно (40.6)

$$\mathcal{K}_v(0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty S_v(\omega) d\omega.$$

Подставив сюда в качестве $S_v(\omega)$ выражение (41.18), содержащее спектральную плотность случайной силы $S_f(\omega)$, получим

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\omega^2 S_f(\omega) d\omega}{\omega^2 \gamma^2 + m_0^2 (\omega^2 - \omega_0^2)^2} = \frac{kT}{m_0}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{m_0}}. \quad (42.2)$$

Обозначим $b = \gamma(\kappa m_0)^{-1/2}$ и подставим $\gamma^2 = b^2 \kappa m_0 = b^2 \omega_0^2 m_0^2$ в (42.2). Учитывая также, что $m_0 = \gamma(b\omega_0)^{-1}$, получим

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\omega_0 \omega^2 S_f(\omega) d\omega}{b^2 \omega_0^2 \omega^2 + (\omega^2 - \omega_0^2)^2} = \frac{\gamma kT}{b}. \quad (42.3)$$

Параметр b характеризует резонансные свойства нашей системы. Уравнение (42.3) служит для определения $S_f(\omega)$. Оно должно выполняться при любых γ , m_0 , κ , т. е. при любых γ , b , ω_0 .

Флуктуирующая внешняя сила создается частицами окружающей вязкой среды, и поэтому она, а следовательно и $S_f(\omega)$, может зависеть от ω , но не должна зависеть от m_0 и κ , т. е. от ω_0 . Поэтому (42.3) с математической точки зрения является интегральным уравнением вида

$$\int F(\omega_0, \omega) \varphi(\omega) d\omega = \frac{\gamma kT}{b}, \quad (42.4)$$

где $\varphi(\omega)$ — неизвестная функция.

Вводя безразмерную переменную $z = \omega/\omega_0$, уравнение (42.3) можно привести к виду

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{S_f(\omega_0 z) dz}{b^2 + (z - z^{-1})^2} = \frac{\gamma k T}{b}. \quad (42.5)$$

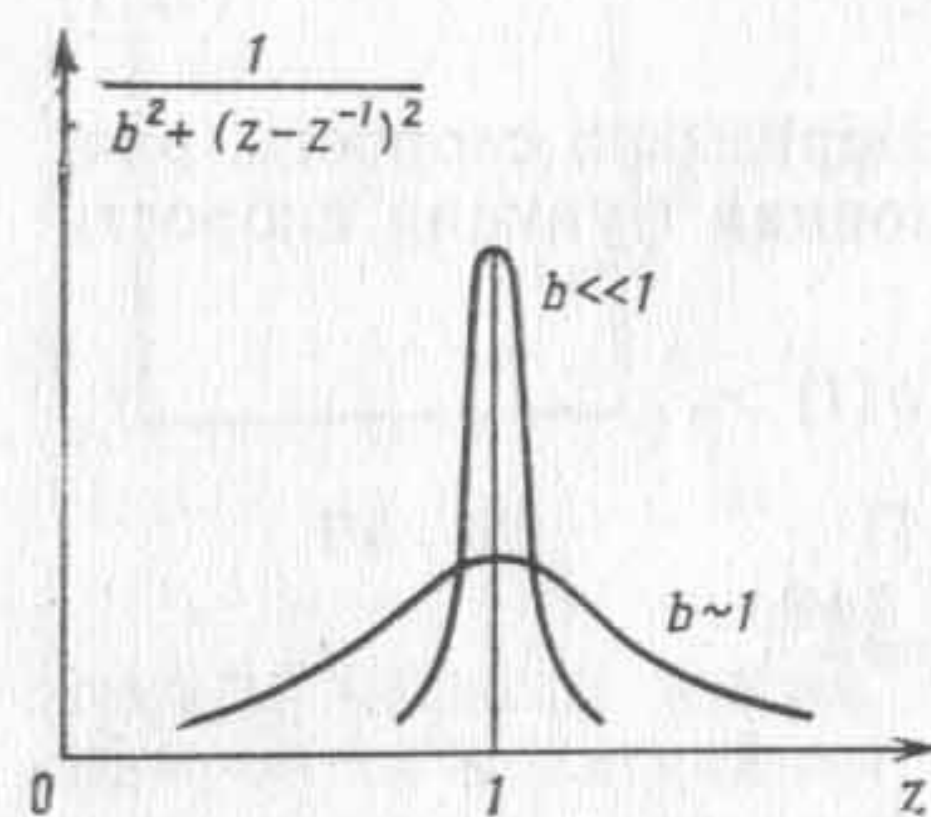


Рис. 53

Рассмотрим, как ведет себя дробь $g(z) = (b^2 + (z - z^{-1})^2)^{-1}$. На рис. 53 показан график этой функции для разных значений параметра b . Для $b \ll 1$ (для систем с сильно выраженными резонансными свойствами) график имеет резкий максимум при $z=1$ и быстро уменьшается по обе стороны от этой точки. На малом интервале, где $g(z)$ заметно отлична от нуля, функция $S_f(\omega_0 z)$ не успевает существенно измениться. Это дает возможность вынести $S_f(\omega_0 z)$ в (42.5)

получить

$$\frac{1}{2\pi} S_f(\omega_0) \int_0^\infty \frac{dz}{b^2 + (z - z^{-1})^2} = \frac{\gamma k T}{b}. \quad (42.6)$$

Пользуясь таблицами интегралов, можно найти

$$\int_0^\infty \frac{dz}{b^2 + (z - z^{-1})^2} = \frac{\pi}{2b}.$$

Поэтому (42.6) дает

$$\frac{1}{2\pi} S_f(\omega_0) \frac{\pi}{2b} = \frac{\gamma k T}{b},$$

или

$$S_f(\omega) = 4\gamma k T. \quad (42.7)$$

Полученная спектральная плотность не зависит от ω , т. е. $f(t)$ является белым шумом. Это и есть *формула Найквиста* для спектральной плотности теплового шума.

Соответствующая ей корреляционная функция имеет вид

$$\mathcal{K}_f(\tau) = 2kT\gamma\delta(\tau).$$

Формула (42.7) была выведена нами в предположении, что $b^2 = \gamma^2/\kappa m_0 \ll 1$. Однако, подставляя ее в (42.3), нетрудно убедиться, что функция (42.7) является решением интегрального уравнения (42.3) в общем случае.

§ 43. Примеры применения формулы Найквиста

Пример 1. Продолжая рассмотрение нашего механического примера, мы можем, используя (41.18) и формулу Найквиста (42.7), найти спектральную плотность скорости частицы

$$S_v(\omega) = \frac{4\gamma k T}{\gamma^2 + m_0^2 \left(\omega - \frac{\omega_0^2}{\omega}\right)^2}. \quad (43.1)$$

Пример 2. Вернемся к электрической схеме, показанной на рис. 52. Для электрических цепей можно провести полную аналогию с механическими системами. Для них аналогом силы f является ЭДС u , аналогом массы m_0 — индуктивность L , аналогом коэффициента упругости κ является $1/C$, аналогом коэффициента вязкого трения γ является сопротивление R . Учитывая эту аналогию, формулу Найквиста для электрических цепей можно переписать так:

$$S_u(\omega) = 4kTR. \quad (43.2)$$

По формуле (41.17) находим спектральную плотность заряда

$$S_q(\omega) = \frac{4kTR}{\omega^2 R^2 + 1/C^2}. \quad (43.3)$$

Пример 3. Наконец, предположим, что имеется частица, на которую не действует упругая сила, т. е. $\kappa = 0$. Этот случай соответствует движению броуновской частицы, на которую действует сила вязкого трения и случайная сила со стороны молекул жидкости. Спектральную плотность для более сложного случая мы уже нашли — это (43.1). Так как $\omega_0^2 = \kappa/m_0$, то, положив в (43.1) $\omega_0 = 0$, найдем

$$S_v(\omega) = \frac{4\gamma k T}{\gamma^2 + m_0^2 \omega^2}. \quad (43.4)$$

А соответствующая ей корреляционная функция будет иметь вид (см. (40.6))

$$\mathcal{K}_v(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty e^{i\omega\tau} S_v(\omega) d\omega.$$

Подставляя сюда (43.4), получим после вычисления интеграла

$$\mathcal{K}_v(\tau) = \frac{2kT\gamma}{\pi} \int_0^\infty e^{i\omega\tau} \frac{d\omega}{\gamma^2 + m_0^2 \omega^2} = \frac{kT}{m_0} e^{-\frac{\gamma}{m_0} |\tau|}. \quad (43.5)$$

Такую корреляционную функцию скорости имеет броуновская частица. Зная ее, мы можем найти дисперсию смещения броуновской частицы за время t . В самом деле, из формулы

$$\Delta x = \int_0^t v(t_1) dt_1$$

нетрудно получить

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle v(t_1) v(t_2) \rangle dt_1 dt_2,$$

или, подставляя соответствующее выражение (43.5) для корреляционной функции,

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{kT}{m_0} \int_0^t \int_0^t e^{-\frac{\gamma}{m_0} |t_1 - t_2|} dt_1 dt_2 = \frac{2kT}{\gamma} \left[t - \frac{m_0}{\gamma} \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m_0} t} \right) \right]. \quad (43.6)$$

Если время наблюдения много больше времени корреляции

$$t \gg \tau_{\text{кор}} = \frac{m_0}{\gamma},$$

то выражением в круглых скобках можно пренебречь, и мы получим уже известную формулу (2.6).

При малых временах $t \ll m_0/\gamma$ формула (43.6) дает

$$\langle \Delta x^2 \rangle \approx \frac{kT}{m_0} t^2,$$

т. е. $\lim \langle \Delta x^2/t^2 \rangle = kT/m_0$, что соответствует формуле (42.1).

График зависимости $\langle \Delta x^2 \rangle$ от времени t , соответствующий формуле (43.6), показан на рис. 54. Эта зависимость — самое точное из всех полученных нами ранее выражение для среднеквадратичного отклонения броуновской частицы.

ПРИЛОЖЕНИЕ I.

Парциальное распределение составной системы

Пусть имеется комбинированная механическая система, составленная из n одинаковых подсистем, имеющих гамильтониан $\mathcal{H}_1$. Гамильтониан комбинированной системы имеет вид

$$\mathcal{H}(z) = \sum_{\alpha=1}^n \mathcal{H}_1(z^{(\alpha)}), \quad z = \{z^{(1)}, \dots, z^{(n)}\}. \quad (I.1)$$

Предположим, что стационарное распределение в фазовом пространстве комбинированной системы имеет вид

$$w(z) = C f(\mathcal{H}(z) - E), \quad (I.2)$$

где f — некоторая функция, не зависящая от n , E — параметр, пропорциональный n , $E = nE_1$; C — нормировочная постоянная. Рассмотрим парциальное распределение

$$w_1(z^{(1)}) = \int w(z) dz^{(2)} dz^{(3)} \dots dz^{(n)} \quad (I.3)$$

для одной подсистемы и докажем, что оно при $n \rightarrow \infty$ стремится к распределению Гиббса.

Представим функцию $f(\xi)$ интегралом Фурье

$$f(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\xi y} g(iy) dy, \quad (I.4)$$

где $g(iy)$ — образ Фурье функции $f(\xi)$. После подстановки (I.4) в (I.2) и (I.2) в (I.3) получим

$$w_1(z^{(1)}) = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy g(iy) \int \exp \left\{ -iy \left[\sum_{\alpha=1}^n \mathcal{H}_1(z^{(\alpha)}) - nE_1 \right] \right\} dz^{(2)} \dots dz^{(n)}. \quad (I.5)$$

Здесь учтена также формула (I.1). Интегрирование по различным $z^{(\alpha)}$, $\alpha > 1$, в (I.5) можно производить независимо. Обозначая

$$\int e^{-i\zeta \mathcal{H}_1(z^{(2)})} dz^{(2)} = e^{-\Gamma(\zeta)}, \quad (I.6)$$

где $\zeta = iy$, приводим интеграл (I.5) к виду

$$w_1(z^{(1)}) = \frac{Ci^{-1}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\zeta \exp \{ \ln g(\zeta) - \zeta \mathcal{H}_1(z^{(1)}) - (n-1)\Gamma(\zeta) + n\zeta E_1 \} = \frac{C}{i\sqrt{2\pi}} \int_{-i\infty}^{+i\infty} d\zeta \exp F(\zeta) (n-1). \quad (I.7)$$

Здесь мы ввели обозначение

$$(n-1)F(\zeta) = \ln g(\zeta) - \zeta \mathcal{H}_1(z^{(1)}) - (n-1)\Gamma(\zeta) + n\zeta E_1. \quad (I.8)$$

Интегрирование ведется по комплексной плоскости ζ по контуру, показанному на рис. 55 пунктирной линией. Как известно из теории функций комплексного переменного, можно изменить контур интегрирования и проводить интегрирование в (I.7) по контуру, который показан на рис. 55 сплошной линией. Это допустимо, если между обоими контурами нет особенностей (полюсов и т. п.), что предполагается. Новый контур интегрирования проведем через точку экстремума подынтегрального выражения (точка $\mathcal{E}$ на рис. 55). Точку экстремума находим обычным способом, приравняв нулю производную функции $F(\zeta)$, стоящей в экспоненте (I.7). Получаем уравнение

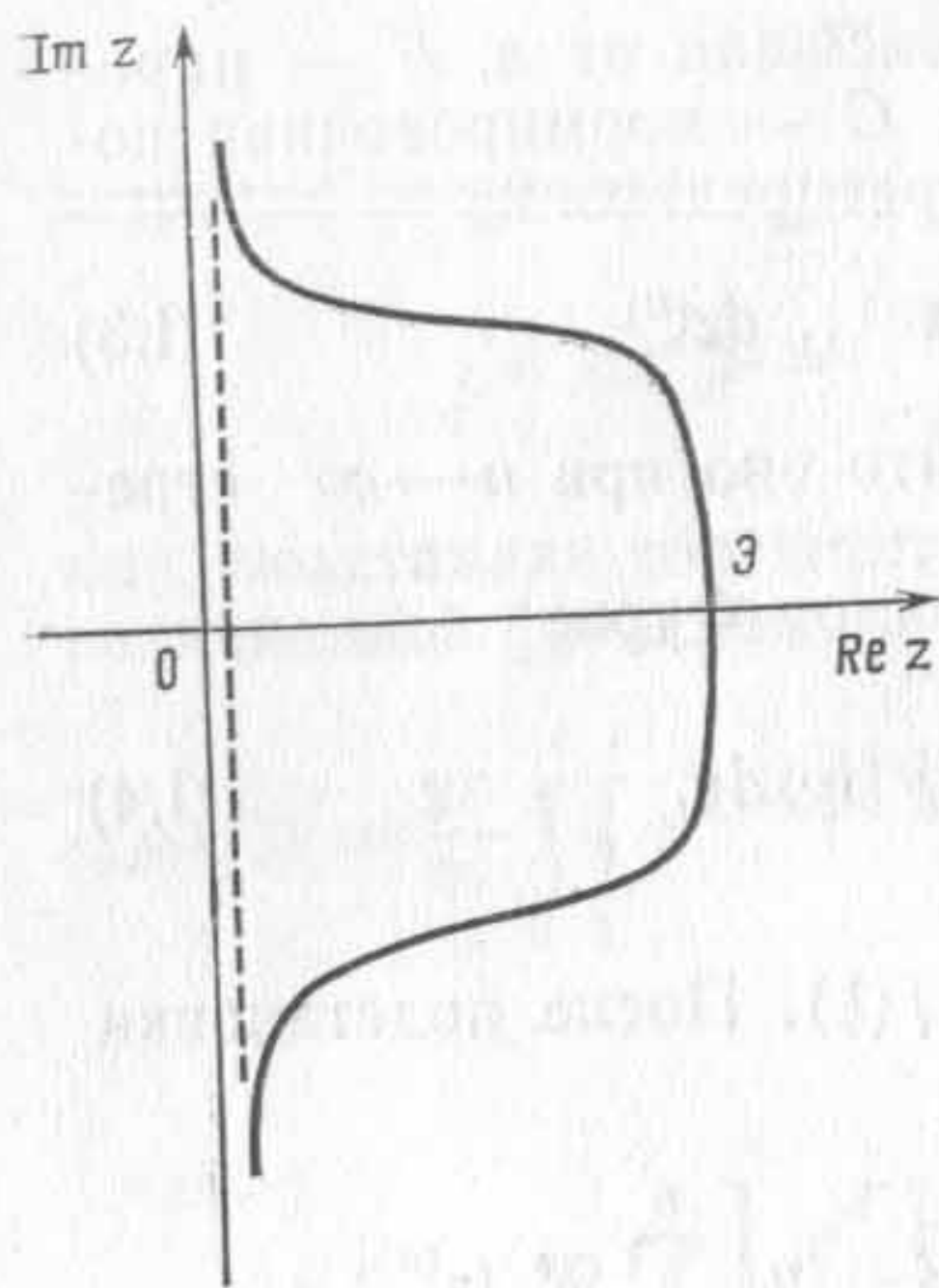


Рис. 55

$$-\frac{d\Gamma}{d\zeta} + E_1 + (n-1)^{-1} \frac{1}{g} \frac{dg(\zeta)}{d\zeta} - (n-1)^{-1} [\mathcal{H}_1(z^{(1)}) - E_1] = 0. \quad (I.9)$$

Корень этого уравнения обозначим через β . При больших n члены в (I.9), пропорциональные $(n-1)^{-1}$, можно отбросить. Следовательно, значение β будет определяться из более простого уравнения

$$\frac{d\Gamma(\beta)}{d\zeta} = E_1. \quad (I.10)$$

Отсюда видно, что β является действительной величиной, не зависящей от n и $z^{(1)}$. Дифференцируя выражение

$$\Gamma(\zeta) = -\ln \int e^{-\zeta \mathcal{H}_1(z^{(1)})} dz^{(1)}, \quad (I.11)$$

вытекающее из (I.6), получим

$$\frac{d\Gamma}{d\zeta}(\beta) = \frac{\int e^{-\beta \mathcal{H}_1(z^{(1)})} \mathcal{H}_1(z^{(1)}) dz^{(1)}}{\int e^{-\beta \mathcal{H}_1(z^{(1)})} dz^{(1)}} = \langle \mathcal{H}_1(z^{(1)}) \rangle_{\beta}. \quad (I.12)$$

Следовательно, $\frac{d\Gamma}{d\zeta}$ при $z = \beta$ имеет смысл средней парциаль-

ной энергии при распределении Гиббса, соответствующей параметру $T_0 = (k\beta)^{-1}$.

Разложим теперь выражение, стоящее в экспоненте в (I.7), в ряд Тейлора в экстремальной точке

$$F(\zeta) = F(\beta) + \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{d\zeta^2} (\Delta\zeta)^2 + O(\Delta\zeta^3),$$

или, если учесть (I.8) и отбросить члены порядка $(n-1)^{-1}$,

$$F(\zeta) = -\Gamma(\beta) + \beta E_1 - \frac{1}{2} \frac{d^2 \Gamma}{d\zeta^2}(\beta) \Delta\zeta^2 + O(\Delta\zeta^3) + \dots \quad (I.13)$$

Используя (I.11), по аналогии с (I.12) нетрудно получить

$$-\frac{d^2 \Gamma}{d\zeta^2}(\beta) = \langle [\mathcal{H}_1(z^{(1)})]^2 \rangle_{\beta} - \langle \mathcal{H}_1(z^{(1)}) \rangle_{\beta}^2 > 0. \quad (I.14)$$

Подставим (I.13) в (I.7) и при выписывании второй производной отбросим члены, которые при больших n малы по сравнению с n ; получим

$$\omega_1(z^{(1)}) = \frac{C}{i\sqrt{2\pi}} g(\beta) e^{-\beta \mathcal{H}_1(z^{(1)}) - (n-1)\Gamma(\beta) + n\beta E_1} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\zeta \times \\ \times e^{-\frac{(n-1)}{2} \left| \frac{d^2 \Gamma}{d\zeta^2}(\beta) \right| (\Delta\zeta)^2 + \dots} \quad (I.15)$$

Здесь учтено, что $-\frac{d^2 \Gamma}{d\zeta^2}(\beta) = \left| \frac{d^2 \Gamma}{d\zeta^2}(\beta) \right|$ в силу (I.14).

Новый контур интегрирования от экстремальной точки целесообразно направить параллельно оси ординат, т. е. положить $\Delta\zeta$ чисто мнимым: $\Delta\zeta = i\eta$. При этом (I.15) примет вид

$$\omega_1(z^{(1)}) = C' e^{-\beta \mathcal{H}_1(z^{(1)})} \int d\eta e^{-\frac{(n-1)}{2} \left| \frac{d^2 \Gamma}{d\zeta^2}(\beta) \right| \eta^2 + \dots} \quad (I.16)$$

Подынтегральное выражение при больших n быстро спадает до нуля по мере удаления от экстремальной точки. Поэтому интегрирование можно проводить от $-\infty$ до $+\infty$ и не учитывать более высоких членов разложения. При этом интеграл обратится в константу, и из (I.16) мы будем иметь

$$\omega_1(z^{(1)}) = C'' e^{-\beta \mathcal{H}_1(z^{(1)})}.$$

Мы получили, как и требовалось, распределение Гиббса. Использованный выше метод носит название метода скорейшего спуска или метода перевала.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Распределение вероятностей в фазовом пространстве, максимизирующее энтропию

Пусть требуется найти распределение вероятностей $w(z)$, обращающее в максимум энтропию

$$S = -k \int \ln w(z) w(z) dz \quad (II.1)$$

при выполнении условия нормировки

$$\int w(z) dz = 1 \quad (II.2)$$

и при фиксированных средних значениях

$$\int B_\alpha(z) w(z) dz = A_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \dots, r, \quad (II.3)$$

внутренних термодинамических параметров. Описанная задача является задачей на условный экстремум. Как известно, подобные задачи решаются методом неопределенных множителей Лагранжа. Вводя множители Лагранжа $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_r$ из (II.1) — (II.3), конструируем функционал

$$K[w] = - \int \ln w(z) w(z) dz - \lambda_0 \int w(z) dz - \sum_{\alpha=1}^r \lambda_\alpha \int B_\alpha(z) w(z) dz \quad (II.4)$$

и находим его экстремум.

Дифференцируя (II.4) по $w(z)$ и приравнявая производную нулю, получаем

$$-\ln w(z) - 1 - \lambda_0 - \sum_{\alpha=1}^r \lambda_\alpha B_\alpha(z) = 0.$$

Отсюда находим

$$w(z) = e^{-\Gamma - \sum_{\alpha=1}^r \lambda_\alpha B_\alpha(z)} \quad (II.5)$$

где $\Gamma = -1 - \lambda_0$.

Значения $\Gamma, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$ определяются из условий (II.2), (II.3). В частности, подставляя (II.5) в (II.2), получаем

$$e^\Gamma \int e^{-\sum_{\alpha=1}^r \lambda_\alpha B_\alpha(z)} dz = 1,$$

т. е.

$$\Gamma = - \ln \int e^{-\sum_{\alpha=1}^r \lambda_\alpha B_\alpha(z)} dz. \quad (II.6)$$

Тем самым Γ является функцией от $\lambda_1, \dots, \lambda_r$. Дифференцируя (II.6), легко получить

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda_\alpha} = \int e^{-\sum_{\alpha=1}^r \lambda_\alpha B_\alpha(z)} B_\alpha(z) dz / \int e^{-\sum_{\alpha=1}^r \lambda_\alpha B_\alpha(z)} dz = \langle B_\alpha(z) \rangle_\lambda.$$

Поэтому условия (II.3) можно записать так:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \lambda_\alpha} = A_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \dots, r. \quad (II.7)$$

Решая эти уравнения, получаем $\lambda_1, \dots, \lambda_r$ как функции от $A_1, \dots, A_r$.

Остается показать, что экстремум энтропии (II.1), соответствующий распределению (II.5), является именно максимумом. Для этого найдем матрицу вторых производных от выражения (II.4). Имеем

$$\frac{\delta^2 K}{\delta w(z) \delta w(z')} = - \frac{\delta(z - z')}{w(z)}. \quad (II.8)$$

Эта матрица является отрицательно определенной. В самом деле, если $f(z)w(z)$ — некоторая функция, не обращающаяся тождественно в нуль, то

$$\int \frac{\delta^2 K}{\delta w(z) \delta w(z')} f(z) f(z') w(z) w(z') dz dz' = - \int f^2(z) w(z) dz < 0.$$

Из отрицательной определенности матрицы (II.8) вытекает, что функционал (II.4) является выпуклым и что распределение (II.5) соответствует безусловному максимуму выражения (II.4). Но если (II.4) имеет максимум в точке (II.5) при любых изменениях распределения $w(z)$, то он будет иметь максимум и при тех изменениях распределения, которые ограничены условиями (II.2), (II.3). При последних изменениях, однако, все интегралы в (II.4), кроме первого, постоянны. Поэтому первый из интегралов, т. е. энтропия (II.1), имеет при распределении (II.5) условный максимум.

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Квантовое обобщение некоторых основных формул и доказательство теоремы Нернста — Планка

В квантовой теории все физические величины, а именно динамические переменные и функции от них (а также спинные переменные), представляются эрмитовыми операторами (матрицами), которые в общем случае не коммутируют между собой. Так, вместо функции Гамильтона $\mathcal{H}(q, p)$ рассматривается оператор Гамильтона $\hat{\mathcal{H}}$; вместо плотности распределения $w(q, p)$ в фазовом пространстве рассматривается оператор, который обычно называют матрицей плотности и обозначают ρ . Он удовлетворяет условию неотрицательной определенности и нормировки $\text{Tr} \rho = 1$. Здесь Tr обозначает след, т. е. сумму диагональных элементов матрицы.

По аналогии с (34.6) равновесная матрица плотности задается формулой Гиббса

$$\rho = e^{\frac{F - \mathcal{H}}{kT}}, \quad (\text{III.1})$$

где

$$F = -kT \ln \mathcal{Z} = -kT \ln \left(\text{Tr} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \right) \quad (\text{III.2})$$

свободная энергия. Последняя формула служит обобщением формулы (34.2). Энтропия задается формулой

$$S = -k \text{Tr} \rho \ln \rho, \quad (\text{III.3})$$

которая, в отличие от (24.8), является точной.

Теорема Нернста—Планка. $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, если гамильтониан $\mathcal{H}$ таков, что свободная энергия (III.2) конечна.

Доказательство. Приведем матрицу $\mathcal{H}$ к диагональному виду унитарным преобразованием (это можно сделать для любой эрмитовой матрицы). Тогда на главной диагонали будут стоять собственные значения E_n этой матрицы. Формула (III.2) примет вид

$$F = -kT \ln \mathcal{Z} = -kT \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

Конечность свободной энергии, упоминаемая в формулировке теоремы, означает, что ряд $\mathcal{Z} = \sum_n \exp(-E_n/kT)$ сходится. Это

имеет место только тогда, когда собственные значения E_n дискретны, когда среди них имеется минимальное (обозначаемое E_0) и когда они неограниченно возрастают (не имеют конечных предельных точек).

При диагональном гамильтониане $\mathcal{H}$ и конечной свободной энергии F матрица плотности (III.1) является диагональной, и на главной диагонали стоят значения

$$P_n = e^{\frac{F - E_n}{kT}}. \quad (\text{III.4})$$

Они неотрицательны и нормированы ($\sum_n P_n = 1$) в силу неотрицательности и нормированности матрицы ρ . Поэтому их можно трактовать как вероятности (P_n — вероятность состояния с E_n). Используя P_n , выражение для энтропии можно переписать так:

$$S = - \sum_{n=0}^{\infty} P_n \ln P_n, \quad (\text{III.5})$$

что совпадает с (24.8).

Просуммируем все значения P_n кроме максимального P_0 и возьмем отношение этой суммы к P_0 . В силу (III.4)

$$P_0^{-1} \sum_{n \neq 0} P_n = \sum_{n \neq 0} e^{-\frac{(E_n - E_0)}{kT}}. \quad (\text{III.6})$$

Поскольку все $E_n - E_0$ при $n \neq 0$ положительны и ограничены снизу положительным числом $E_1 - E_0$ (E_1 — ближайшее к E_0 собственное значение), то все члены сходящегося ряда (III.6) убывают с уменьшением T . Все они убывают не медленнее, чем $e^{-(E_1 - E_0)/kT}$. Следовательно, правая часть равенства (III.6) стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Левая же часть в силу условия нормировки равна $P_0^{-1}(1 - P_0)$. Итак, мы получили, что $P_0^{-1} - 1 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, т. е. что $P_0 \rightarrow 1$, а все остальные P_n стремятся к нулю при $T \rightarrow 0$. Отсюда, если учесть формулу (III.5), вытекает утверждение теоремы.

ЗАДАЧИ

К главе 2

1. В шаровом слое, ограниченном двумя концентрическими сферами радиусов R и $2R$, находится разреженный электронный газ. В центре сфер помещен точечный заряд величины Q . Вся система находится при абсолютной температуре T . Взаимодействием электронов друг с другом пренебречь. В тепловом равновесии электроны образуют газ переменной плотности, заполняющий пространство между сферами. Найти зависимость среднего числа электронов в единице объема от радиуса, если заряд частицы q .

2. В цилиндре высоты H находится N молекул идеального газа. Цилиндр находится в поле силы тяжести. На какой высоте плотность газа равна средней плотности газа в цилиндре?

3. К спиральной пружине (рис. 56) прикреплена легкая стрелка. Момент силы, создаваемый пружиной, прямо пропорционален углу φ поворота стрелки: $M = \kappa \varphi$. Найти плотность распределения вероятности $\omega(\varphi)$.



Рис. 56

К главе 3

1. Найти вероятность того, что кинетическая энергия молекулы идеального газа не превышает заданного значения E_0 .

2. В сосуде объема V находится N молекул идеального га-

за при температуре T в состоянии теплового равновесия. В сосуде имеется небольшое отверстие, связывающее его с вакуумом, через которое молекулы могут вылетать. Найти среднюю и среднеквадратичную скорости молекул в пучке вылетающих молекул.

3. В сосуде находится смесь двух идеальных газов: N_1 молекул массы m_1 каждая, N_2 молекул массы m_2 . Найти функцию распределения молекул смеси по модулю скорости, если вся система находится в состоянии равновесия при температуре T .

Изобразите графически полученную функцию распределения.

4. Записать распределение молекул идеального двумерного газа по модулю скорости и найти наивероятнейшую, среднюю и среднеквадратичную скорости.

5. В сосуде емкостью 1 л при 27°C находится смесь равных молей водорода и азота, имеющая давление 2 атм. Найти средний модуль скорости молекул газа.

6. В цилиндре высоты H в поле силы тяжести находится N молекул идеального газа. Какая доля молекул имеет полную энергию, превышающую заданное значение E_0 ?

7. В цилиндре высоты H в поле силы тяжести находится N молекул идеального газа. На какой высоте доля молекул, имеющих полную энергию больше E_0 , максимальна?

8. Идеальный газ, занимающий объем V при температуре T , состоит из N двухатомных молекул с энергиями

$$E = \frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) + \frac{1}{2} a (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2,$$

где 1 и 2 — индексы атомов, массы атомов одинаковы. Найти теплоемкость такого газа при постоянном объеме C_V .

К главе 4

1. Металлический цилиндр радиуса R расположен коаксиально внутри цилиндрической оболочки радиуса $2R$. Между цилиндром и оболочкой находится вещество с постоянной теплопроводностью κ . Найти зависимость температуры цилиндра от времени, если масса его единицы длины — M , удельная теплоемкость — c , температура в начальный момент — T_0 . Температура оболочки постоянна и равна T_1 . Теплоемкостью вещества между цилиндрами пренебречь, а теплопроводность металла, из которого сделан цилиндр, считать бесконечной.

2. Металлический шар радиуса R_1 , поддерживаемый при постоянной температуре T_1 , находится в центре металлической оболочки радиуса R_2 , температура которой T_2 . Найти распределение температуры в газе, заполняющем промежуток, пренебрегая конвекцией, но учитывая зависимость κ от температуры: $\kappa = aT^{1/2}$.

К главе 6

1. На диаграмме TS (рис. 57) представлены три цикла: 123, 413 и 1234. К. п. д. какого из них больше?

2. Теплоизолированный цилиндрический сосуд разделен поршнем на две равные части. По одну сторону поршня

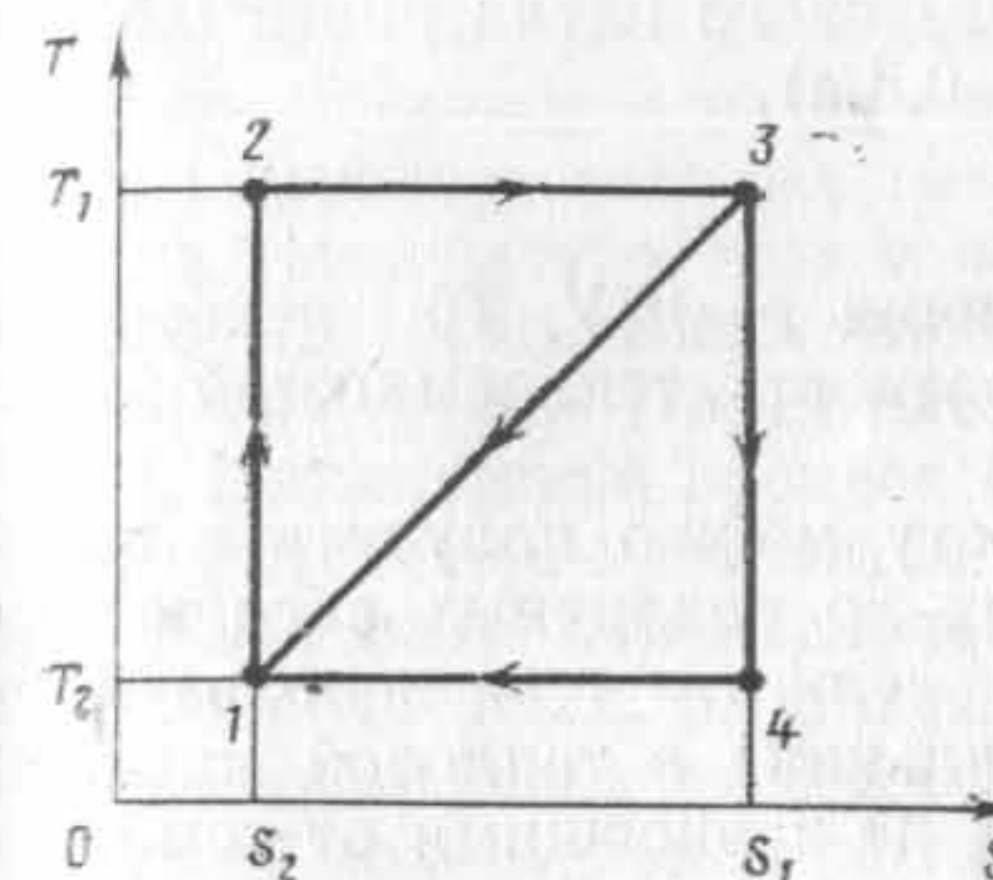


Рис. 57

находится идеальный газ с массой M , молекулярным весом μ и молярными теплоемкостями C_V и C_P , а по другую сторону поршня вакуум. Начальные температура и давление газа T_0 и p_0 . Поршень отпускают, и он, свободно перемещаясь, дает возможность газу заполнить весь объем цилиндра. После этого, постепенно увеличивая давление на поршень, медленно доводят объем газа до первоначальной величины. Найти изменение внутренней энергии и энтропии газа.

3. Цилиндр разделен подвижным теплонепроницаемым поршнем на две равные части и удерживается силой. Слева и справа от поршня находится по моль идеального газа. Температура слева поддерживается постоянной и равной T_1 , а справа T_2 . Поршень отпускают, и он после ряда колебаний занимает равновесное положение. Подсчитать изменение энтропии системы.

4. Цилиндр разделен пополам подвижным поршнем. Слева находится моль водорода при температуре 0°C , а справа — моль азота при температуре 20°C . Перегородка проницаема для водорода и непроницаема для азота. Посчитать изменение энтропии ΔS после установления в системе равновесия.

5. Удельная теплоемкость алюминия при температуре выше 0°C может быть вычислена по эмпирической формуле $c = a + bt$, где $a = 766$ Дж/кг К, $b = 0,459$ Дж/(кг К²). Найти изменение энтропии ΔS при нагревании алюминиевого бруса массой 8 кг от 300 до 816 К.

6. Вертикальный теплоизолированный цилиндр с газом закрыт теплонепроницаемым поршнем, который может перемещаться без трения. Сверху на нитке поднесли тяжелый груз и начали нитку постепенно опускать. При этом поршень очень медленно переместился вниз. Когда нитку полностью освободили, объем газа оказался равным V_1 . Можно было бы поступить иначе — сразу опустить нитку. Тогда поршень, испытав несколько колебаний, установился бы в положении с объемом V_2 . Что больше: V_1 или V_2 ?

7. При атмосферном давлении и при температуре 27°C 1 л азота расширяется изотермически до 2 л. Подсчитать изменение энтропии газа ΔS . Сколько времени, как минимум, должен работать телевизор, имеющий размеры экрана $40\text{ см} \times 30\text{ см}$, чтобы изменить энтропию на такую же величину? (Указание: При подсчете информации, передаваемой телевизором, принять, что линейный размер светового пятна равен $0,5\text{ мм}$, а длительность послесвечения — $0,5\text{ с}$).

К главе 7

1. Известно уравнение состояния $p=p(V, T)$ некоторого однородного вещества. Найти разность теплоемкостей $c_p - c_v$.

2. Какую максимальную работу можно получить с помощью системы двух тел, нагретых до различных абсолютных температур T_{10} и T_{20} ($T_{10} > T_{20}$), если эти тела используются в качестве нагревателя и холодильника в тепловой машине? Теплоемкости тел c_1 и c_2 считать не зависящими от температуры. Найти окончательную температуру T , которую будут иметь тела после установления теплового равновесия между ними.

3. Тело расширяется (или сжимается) адиабатически и квазистатически от давления p_1 до давления p_2 . Найти изменение его температуры $T_2 - T_1$, если изобарическая теплоемкость c_p тела и его коэффициент теплового расширения $(\partial V/\partial T)_p$ считаются известными функциями от p и не зависящими от T .

4. В объеме V_1 находится ν_1 молей кислорода, а в объеме $V_2 - \nu_2$ молей азота при температуре T . Найти максимальную работу, которая может быть получена при изотермическом смешении этих газов в суммарном объеме $(V_1 + V_2)$.

5. Решить предыдущую задачу в предположении, что смешение газов производится адиабатически. Начальная температура равна T .

6. Вывести уравнение состояния идеального газа, для частиц которого энергия и импульс связаны соотношением $E = cp^4$.

7. Цилиндр объемом V разделен подвижным поршнем на две части: слева находится N_2 молекул идеального газа, а справа N_1 молекул того же идеального газа. Поршень может передвигаться без трения. Найти плотность распределения вероятности координаты поршня в двух случаях: 1) цилиндр находится в контакте с термостатом, имеющим температуру T , 2) цилиндр и поршень теплоизолированы, а в положении равновесия поршня температура газа справа равна T_1 , а слева T_2 .

8. Диэлектрик, состоящий из N молекул с одинаковыми и постоянными дипольными моментами, находится во внешнем

электрическом поле $\vec{E}$ и в контакте с термостатом, имеющим температуру T . Найти флуктуации поляризуемости $\vec{P}_a$.

К главе 8

1. Найти уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

2. Два сосуда с объемами V_1 и V_2 соединены трубкой с краном. В каждом из них при закрытом кране находится по молю одного и того же газа Ван-дер-Ваальса. До открытия крана температура газа в обоих сосудах была одинакова и равна T . На сколько изменится температура газов после открытия крана? Посчитайте изменение энтропии системы.

3. Циклический процесс 1234, показанный на рис. 57, один раз протекает с идеальным газом, а другой раз с газом Ван-дер-Ваальса. В каком случае к. п. д. больше?

4. Посчитать к. п. д. цикла, состоящего из двух изотерм и двух изобар, если этот цикл проводят с газом Ван-дер-Ваальса, а минимальная температура выше критической.

К главе 9

1. Корреляционная функция некоторого стационарного случайного процесса равна $\mathcal{K}_x(\tau) = \sigma^2 e^{-a\tau}$. Найти его спектральную плотность.

2. Случайный процесс $x(t)$ является белым шумом со спектральной плотностью $S_x(\omega) \equiv S_0$. Процесс $y(t)$ связан с $x(t)$ соотношением

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + a \frac{dy}{dt} + b = \frac{dx}{dt}.$$

Найти спектральную плотность и корреляционную функцию процесса $y(t)$.

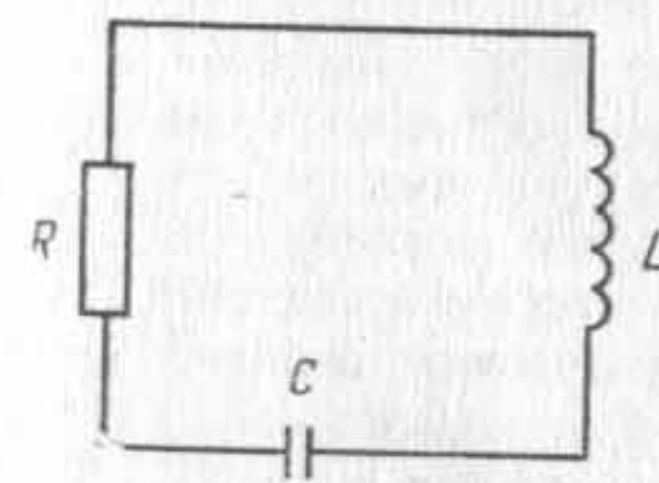


Рис. 58

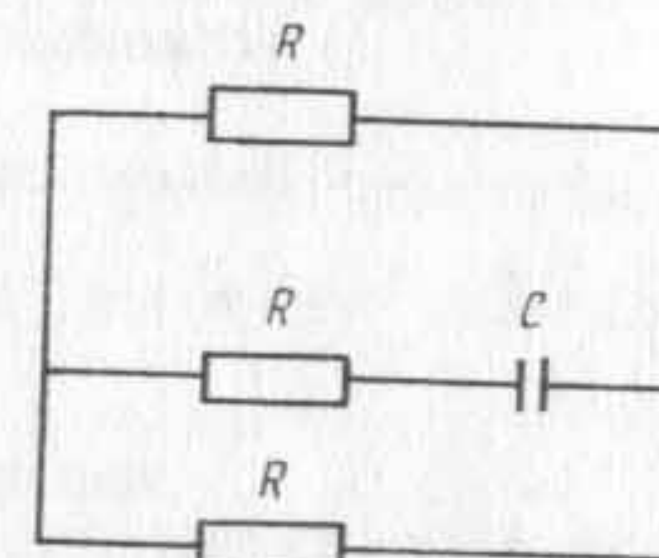


Рис. 59

3. В схеме, показанной на рис. 58, найти спектральную плотность тепловых флуктуаций напряжения на конденсаторе, если вся схема находится при температуре T .

4. В схеме, показанной на рис. 59, найти спектральную плотность тепловых флуктуаций заряда на конденсаторе, если вся схема находится при температуре T .

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейф Ф. Статистическая физика. М., «Наука», 1977.
2. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 4. М., «Мир», 1967.
3. Кикоин А. К., Кикоин И. К. Молекулярная физика. М., «Наука», 1976.
4. Базаров И. П. Термодинамика. М., «Высшая школа», 1976.
5. Хуанг К. Статистическая механика. М., «Мир», 1966.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М., «Наука», 1976.
7. Левич В. Г. Курс статистической физики. Т. 1. М., «Наука», 1969.
8. Стратонович Р. Л. Теория информации. М., «Советское радио», 1975.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Введение	5
§ 1. Предмет и методы молекулярной и статистической физики	5
§ 2. Броуновское движение	10
§ 3. Агрегатные состояния вещества с точки зрения молекулярной теории	12
§ 4. Случайные величины и их описание	14
Глава 2. Газовые законы	22
§ 5. Уравнение Клапейрона—Менделеева. Абсолютная температура. Постоянная Больцмана	22
§ 6. Давление идеального газа с точки зрения молекулярной теории	24
§ 7. Распределение Больцмана	26
Глава 3. Основные распределения статистической физики	30
§ 8. Фазовое пространство и распределение в нем. Уравнение Лиувилля	30
§ 9. Микроканоническое и каноническое распределения	33
§ 10. Распределение Максвелла	38
§ 11. Закон распределения энергии по степеням свободы	44
Глава 4. Явления переноса. Длина свободного пробега	49
§ 12. Длина свободного пробега	49
§ 13. Явление диффузии. Расчет коэффициента диффузии	52
§ 14. Внутреннее трение и теплопроводность	56
Глава 5. Первый закон термодинамики	60
§ 15. Внутренние и внешние термодинамические параметры. Сопряженные параметры	60
§ 16. Внутренняя энергия идеального газа и его теплоемкость	64
§ 17. Внешняя работа	69
§ 18. Первый закон термодинамики	70
§ 19. Равновесный адиабатический процесс	72
§ 20. Первый закон термодинамики для других сопряженных термодинамических параметров	74
Глава 6. Второй закон термодинамики	79
§ 21. Цикл Карно	79
§ 22. Второй закон термодинамики. Первоначальная формулировка	82
§ 23. Определение энтропии	85
§ 24. Энтропия как функция состояния в общем случае	88
§ 25. Информационный смысл энтропии	90
§ 26. Энтропийная формулировка второго закона термодинамики	95
§ 27. Обоснование второго закона термодинамики	104

§ 28. Условная энтропия	110
§ 29. Микронарушения второго закона термодинамики	111
Глава 7. Термодинамические потенциалы и статистическая сумма	117
§ 30. Внутренняя энергия как термодинамический потенциал	117
§ 31. Другие потенциалы: энтальпия, свободная энергия, потенциал Гиббса	118
§ 32. Максимальная работа, минимум свободной энергии как критерий устойчивости	121
§ 33. Плотность распределения, определяемая свободной энергией	123
§ 34. Статистическая сумма	126
§ 35. Кривая поляризуемости диэлектрика	130
Глава 8. Реальные газы	133
§ 36. Потенциал взаимодействия молекул реального газа и уравнение Ван-дер-Ваальса	133
§ 37. Термодинамические функции реального газа	137
§ 38. Переходы между жидкой и газообразной фазами, двухфазное состояние. Критическая точка	139
§ 39. Статистический вывод постоянных Ван-дер-Ваальса	144
Глава 9. Временная корреляция флуктуаций. Формула Найквиста	149
§ 40. Корреляционная функция и спектральная плотность	149
§ 41. Линейные преобразования случайного процесса	154
§ 42. Формула Найквиста	158
§ 43. Примеры применения формулы Найквиста	161
Приложение I. Парциальное распределение составной системы	162
Приложение II. Распределение вероятностей в фазовом пространстве, максимизирующее энтропию	166
Приложение III. Квантовое обобщение некоторых основных формул и доказательство теоремы Нернста—Планка	167
Задачи	169
Литература	174

РУСЛАН ЛЕОНТЬЕВИЧ СТРАТОНОВИЧ, МАРИНА СЕРГЕЕВНА ПОЛЯКОВА

ЭЛЕМЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ, ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Заведующий редакцией С. И. Зеленский. Редактор Г. Е. Горелик. Младший редактор О. М. Денисова. Художественный редактор Л. В. Мухина. Обложка художника И. И. Сенько. Технический редактор Т. Е. Светличная. Корректоры Н. И. Коновалова, Г. Ф. Зотова

Тематический план 1981 г. № 130
ИБ № 1007

Сдано в набор 09.10.80. Подписано к печати 20.04.81. 47-96964 Формат 60×90^{1/4}.
Бумага тип. № 1 Гарнитура Литературная. Высокая печать Усл. печ. л. 11,0
Уч.-изд. л. 10,01 Тираж 5880 экз. Заказ 491 Цена 40 коп. Изд. № 1214

Издательство Московского университета. 103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы