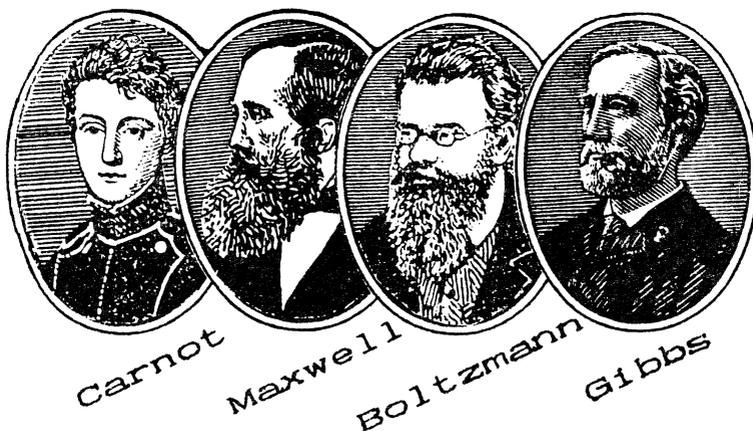




*Московский физико-технический институт
(государственный университет)*

В.Е. Белонучкин

КРАТКИЙ КУРС ТЕРМОДИНАМИКИ



КРАТКИЙ КУРС ТЕРМОДИНАМИКИ

Издание второе, переработанное и дополненное

МОСКВА
МФТИ
2010

УДК 536(075)
ББК 22.317я73

Краткий курс термодинамики / В.Е. Белонучкин. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: МФТИ, 2010. — 164 с.

Книга содержит краткое изложение основного материала раздела «Термодинамика и молекулярная физика» курса общей физики в соответствии с программой, принятой в Московском физико-техническом институте.

Рассчитана на студентов вузов с углубленным изучением физики.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию	7
Из предисловия к первому изданию	8
Введение	9
ГЛАВА I. Предмет термодинамики	10
§ 1. Система, состояние, процесс	10
§ 2. Параметры и уравнения	16
§ 3. Модели. Идеальный газ	22
ГЛАВА II. Постулаты термодинамики	26
§ 4. Работа, тепло, внутренняя энергия	26
§ 5. Первое начало термодинамики	29
1°. Опыт Гей-Люссака. (31) 2°. Теплоёмкость, политропа, адиабата. (31) 3°. Скорость звука (в идеальном газе). (33) 4°. Дросселирование. (34) 5°. Адиабатическое истечение газа. (34)	
§ 6. Второе начало термодинамики	37
1°. Циклы. Эквивалентность различных формулировок II начала. (39) 2°. Цикл Карно. Первая теорема Карно. (40) 3°. Термодинамическая температура. (43) 4°. Необратимые процессы. Вторая теорема Карно. (44) 5°. Тепловой насос. Холодильная машина. (47) 6°. Приведённое тепло. Неравенство Клаузиуса. (49)	
ГЛАВА III. Энтропия, термодинамические потенциалы	52
§ 7. Энтропия	52
§ 8. Объединённая запись I и II начал. Вычисление энтропии	55
1°. Расширение идеального газа в пустоту. (57) 2°. Смешение газов. Парадокс Гиббса. (57)	

§ 9. Термодинамические потенциалы.....	58
1°. Критерии равновесия. (61)	
ГЛАВА IV. Некоторые приложения законов термодинамики.....	63
§ 10. Метод циклов и метод потенциалов	63
1°. Метод циклов. (64) 2°. Метод потенциалов. (65)	
§ 11. Газ Ван-дер-Ваальса.....	66
1°. Уравнение Ван-дер-Ваальса. (66) 2°. Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. (67) 3°. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Расширение в пустоту. (69) 4°. Эффект Джоуля—Томсона. Температура инверсии. (70) 5°. Методы получения низких температур. (71)	
§ 12. Фазовые переходы	73
1°. Изотерма «реального газа». Правило Максвелла. (73) 2°. Теплота перехода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. (75) 3°. Фазовая диаграмма. (76)	
§ 13. Термодинамика поверхностного натяжения.....	78
1°. Зависимость давления насыщенных паров от кривизны поверхности. (79) 2°. Метастабильные состояния. (80)	
ГЛАВА V. Статистические распределения.....	83
§ 14. Распределение Больцмана	83
1°. Барометрическая формула. (84) 2°. Вероятностная трактовка барометрической формулы. (84)	
§ 15. Элементарные сведения из теории вероятностей	85
1°. Непрерывные распределения. Плотность вероятности. (87) 2°. Средние значения и дисперсия. (88)	
§ 16. Микро- и макросостояния системы. Наиболее вероятное распределение.....	92
§ 17. Фазовое пространство. Распределения Максвелла.....	98
1°. Квантовомеханический случай. Квантовые ячейки. (99) 2°. Классический случай. Принцип детального равновесия. (99) 3°. Ещё немного о распределении Больцмана. (101) 4°. Распределения Максвелла. (102) 5°. О бесконечных скоростях. (104) 6°. О «нулевых» заселённостях. (105)	
ГЛАВА VI. Статистика и термодинамика.....	108

§ 18. Равновесие и флуктуации	109
1°. Энтропия и вероятность. Гипотеза Больцмана. (109) 2°. Флуктуации. Распределение Гаусса. (112) 3°. Термодинамический расчёт флуктуаций. (114) 4°. Масштабы флуктуаций. (116) 5°. О тепловой смерти Вселенной. (118) 6°. Малые n_0 . (119)	
§ 19. Элементы статистической теории теплоёмкости	120
1°. Поступательное движение. (121) 2°. Вращательное движение. (122) 3°. Колебания. (122) 4°. Теплоёмкость твёрдого тела. (123) 5°. Теплоёмкость газов. (123) 6°. Теплоёмкость и флуктуации. (123) 7°. Трудности классической теории теплоёмкости. (124)	
§ 20. Некоторые квантовые эффекты	125
1°. Квантование энергии и теплоёмкость. (125) 2°. Особенности квантовой статистики. (129) 3°. Квантование поступательного движения. (130) 4°. Электронный газ в металлах. (131) 5°. Теорема Нернста. (131)	
ГЛАВА VII. Процессы переноса	134
§ 21. Типы процессов переноса	134
1°. Диффузия. (135) 2°. Вязкость. (135) 3°. Теплопередача. (136)	
§ 22. Коэффициенты переноса в газах	136
1°. Длина свободного пробега. (136) 2°. Коэффициент диффузии. (139) 3°. Коэффициент вязкости. (141) 4°. Коэффициент теплопроводности. (142) 5°. Разреженные газы. (142)	
§ 23. Некоторые нестационарные процессы	143
1°. Уравнение теплопроводности. (144) 2°. Броуновское движение. (144) 3°. Распространение возмущений. (147)	
Заключение	149
Дополнения	150
Приложение	157

1°. Возможно ли все же достижение КПД цикла Карно, если рабочее тело совершает какой-либо иной цикл? (157) 2°. Возможны ли отрицательные абсолютные температуры? (159) 3°. Можно ли однозначно отличить работу от теплообмена? (162)

Литература 164

Предисловие ко второму изданию

Первое издание пособия [1] вышло в 1994 г. и в дальнейшем послужило основой соответствующего раздела физтеховского учебника «Основы физики» [2] (Раздел пятый, гл. 1–4). Тем не менее потребность в автономном пособии по термодинамике, несколько более приближенном к программе МФТИ, не отпала.

При подготовке второго издания в основном проведена редакционная правка, включая перенос значительной части материала дополнительных в основной текст.

В связи с выходом нового физтеховского задачника [3] с целью сохранения компактности пособия из него исключены задачи. Несколько расширен материал глав V и VI.

Для дальнейшего ознакомления с предметом автор рекомендует, кроме упомянутого учебника «Основы физики», следующие книги:

Сивухин Д.В. «Общий курс физики», т. II [4] — подробное изложение материала, особенно макроскопической термодинамики.

Ф. Рейф. Статистическая физика [5] — как следует из названия, в основном рассматривается статистический подход.

Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. «Фейнмановские лекции по физике» [6], вып. IV (гл. 39–46) — книга привлекает оригинальным взглядом на предмет, ярким, образным языком; из-за некоторой бессистемности трудна для первоначального ознакомления с материалом; настоятельно рекомендую прочитать гл. 46 (Храповик и собачка), содержащую глубокий анализ Второго начала.

Коротков П.Ф. «Молекулярная физика и термодинамика» [7] — полезна в качестве компактного справочного пособия; содержит подробно аннотированные основные положения и формулы, а также примеры решения задач.

Заикин Д.А. Энтропия [8] — тонкий анализ понятия «энтропия», преимущественно со статистической точки зрения. Критический разбор соотношения между энтропией и информацией

Автор искренне благодарит Д.А. Александрова и Н.С. Берюлеву за всестороннюю помощь в работе над вторым изданием, Ю.И. Колесова, С.М. Коршунова, А.В. Степанова, Ю.М. Ципенюка за полезные замечания.

Из предисловия к первому изданию

Основой настоящего пособия послужили лекции, прочитанные автором в Московском физико-техническом институте.

Отбор материала в основном определялся программой курса, сложившейся в результате многолетней работы лекторов и всех преподавателей кафедры общей физики МФТИ. Автор старался затронуть все темы, включённые в программу соответствующего раздела. В целях сохранения приемлемого объёма пособия опущены промежуточные выкладки, заметно сокращено по сравнению с лекциями число конкретных примеров из физики и техники, отсутствуют описания демонстрационных опытов, которыми сопровождалась лекция.

При изложении автор руководствовался известным афоризмом В. Блейка: «Истину нельзя рассказать так, чтобы её поняли; надо, чтобы в неё поверили.» Задача облегчалась тем, что значительная часть работы над материалом, в ходе которой только и приходит понимание, отнесена в МФТИ на семинарские занятия и на обсуждение лабораторных работ.

Автор благодарен Г.Р. Локшину, фактически инициировавшему написание книги; А.В. Шелагину, Ю.И. Колесову, Н.С. Берюлевой, А.С. Кингсепу, прочитавшим рукопись и сделавшим немало справедливых замечаний, часть которых учтена автором; Л.В. Черновой, проделавшей большую работу по оформлению рукописи.

Достоинства книги, буде таковые имеются, — в значительной мере плод коллективных усилий.

Ответственность за все недостатки лежит только на авторе.

Введение

Физика — единая наука. Её деление на механику, термодинамику, электромагнетизм и т.д. обусловлено отчасти исторически сложившимися традициями, но в значительной мере также необходимостью некоей систематичности при знакомстве с предметом.

Так, в курсе механики мы изучали движение тел под действием в основном трёх типов сил — тяготения, упругости, трения, и в отдельных задачах — влияние электрического или магнитного поля на движение заряженных тел. Между тем и упругость, и трение — это макроскопические проявления того же электромагнитного взаимодействия.

Часто мы применяли закон сохранения энергии — сумма кинетической энергии движения тел и потенциальной энергии их взаимодействия неизменна. Однако при наличии трения сумма кинетической и потенциальной энергий тел в большинстве случаев изменяется. Изменяется она и при неупругих столкновениях.

Мы говорили, что часть энергии переходит в тепло. Тем самым вводился ещё один вид энергии — «тепловая», или корректнее — внутренняя энергия тел. В конце концов это тоже кинетическая энергия движения и потенциальная энергия взаимодействия (в основном электромагнитного), но уже каких-то микроскопических частей тел.

Нас же в механике интересовали в основном «внешние» характеристики объектов — масса, размер, форма тела. Мы почти не затрагивали вопросы внутреннего строения тел.

Переход механической энергии во внутреннюю и обратно, внутреннее строение тел на микроскопическом уровне как раз и являются предметом раздела физики, краткому изложению основ которого посвящено настоящее пособие.

ГЛАВА I

Предмет термодинамики

«КПД, как у паровоза» — не самая лестная характеристика двигателя. А почему у парового двигателя невысокий КПД? Какой может быть максимально возможная величина этого самого коэффициента полезного действия? Как его повысить?

Примерно такими вопросами задался французский инженер Сади Карно в начале XIX века. Сформулировал он их, правда, совсем в других выражениях. самого понятия КПД ещё не существовало. Не был открыт закон сохранения энергии, используя который, мы теперь доказываем теоремы Карно. И всё же именно «Размышления о движущей силе огня» стали тем зерном, из которого выросла одна из наиболее общих теорий современного естествознания — термодинамика. Чем же занимается эта наука?

§ 1. Система, состояние, процесс

Законь термодинамики описывают поведение систем, состоящих из большого числа частиц.

Джс. У. Гиббс

Так в немногих словах охарактеризовал предмет термодинамики высший авторитет в этой области знаний. И так, термодинамика рассматривает поведение систем, то есть объектов, по-видимому, состоящих из неких элементов, частиц; наиболее общим названием для составных частей системы будет подсистема. Чаще всего в качестве таких элементов или подсистем мы будем рассматривать молекулы. Но это совсем не обязательно. К примеру, существуют и представляют интерес задачи, в которых население нашей Галактики можно рассматривать как газ, частицами или элементарными подсистемами которого являются звезды. С другой стороны, в ионизованном газе (плазме) наряду с ионами, атомами, молекулами, в качестве равноправных подсистем выступают отдельные электроны.

Вторым очевидным свойством системы должна являться её выделенность, ограниченность от всего остального, от того, что мы назовем окружающими телами или средой. Проще говоря, должно быть ясно, что является частью системы, а что к ней не принадлежит. Типичный пример системы, к которому мы чаще всего и будем обращаться — газ в замкнутом сосуде.

Нам осталось обратить внимание на тот факт, что система должна состоять из большого числа частиц. В чём смысл этого условия?

Законы Ньютона в принципе позволяют рассчитать движение любой частицы, любой совокупности частиц. Но это в принципе. Реально нетрудно решить задачу о движении двух взаимодействующих частиц. А вот уже задача трёх тел может быть решена до конца только в некоторых специальных случаях. Что же сказать о тысяче, миллионе, миллиарде частиц?

Конечно, когда говорится о невозможности полного анализа задачи трёх тел, имеются в виду аналитические методы решения. Современные вычислительные машины позволяют численными методами проследить движение многих тысяч взаимодействующих частиц в течение достаточно продолжительного времени.

С другой стороны, учёт квантовых эффектов в поведении микрочастиц делает бессмысленным решение уравнений Ньютона даже в случае двух тел.

Эти обстоятельства, о которых в пору создания термодинамики не могло быть и речи, ни в коей мере не обесценивают ни методов, ни общих выводов этой науки.

Оказывается, при достаточно большом количестве частиц отпадает необходимость следить за каждой из них в отдельности. Насколько велико должно быть число частиц, чтобы их совокупность можно было считать термодинамической системой — вопрос и нелёгкий, и в значительной мере схоластический (типа — «сколько зёрен составляют кучу?»). Им мы чуть подробнее займёмся в V–VI главах. Пока же будем считать, что условие достаточно большого числа частиц, составляющих рассматриваемую систему, выполнено.

Забегая вперёд, отметим, что характерный масштаб относительной точности предсказаний термодинамики непосредственно связан с числом подсистем N и по порядку величины обычно составляет $N^{-1/2}$.

Стандартным примером термодинамической системы служит моль газа. Напомним, что моль — единица количества вещества, содержащая такое же количество структурных единиц, какое число атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Округлённое значение этого числа — числа Авогадро — $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Отметим, что моль — далеко не минимальное число частиц, которое уже можно считать системой в смысле, вкладываемом в это слово Гиббсом. Вспомним пример с Галактикой как «газом» из звёзд. А ведь в Галактике «всего» около 10^{11} звёзд — меньше триллионной доли моля. Да и во всей видимой Вселенной их едва наберется четверть моля.

Так вот, если мы, как обычно в таких случаях говорится, «возьмём моль газа», все интересующие нас с практической точки зрения свойства такой системы — её макроскопические характеристики — можно описать, не только не рассматривая поведение отдельных частиц, но даже не привлекая молекулярных представлений о строении вещества. Мы не будем строго следовать историческому пути построения термодинамической теории. Более того, уже в этой главе для разъяснения и обоснования свойств идеального газа будет рассмотрена его молекулярная модель. Но хотелось бы подчеркнуть, что фактически всё стройное здание макроскопической, эмпирической, феноменологической термодинамики было построено ещё до победы молекулярной теории.

Наконец, мы взяли моль газа и поместили его в сосуд. Нам не только трудно (говоря серьёзно, невозможно) проследить за поведением отдельных молекул. Нам это и не очень интересно. Как правило, вполне достаточно знать макроскопические характеристики газа. Это: масса или количество газа, давление, объём, температура.

Одно из важнейших свойств термодинамической системы можно сформулировать следующим образом:

Любая система, будучи помещённой в неизменные внешние условия, обязательно приходит в некоторое состояние, в котором она и будет находиться сколь угодно долго.

Такое состояние называется состоянием термодинамического равновесия.

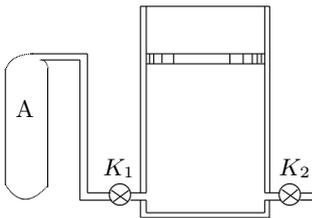


Рис. 1

Сформулированное положение играет столь серьёзную роль, что ему присвоено специальное название: общее начало термодинамики.

Понятие термодинамического равновесия — ключевое понятие всей термодинамики. Как и всякому очень общему понятию, ему просто невозможно дать краткое определение, удовлетворяющее правилам логики Аристотеля.

На протяжении всего курса мы будем к нему возвращаться, уточнять, разъяснять его. Сейчас же

на одном примере постараемся проиллюстрировать два основных аспекта этого понятия.

1. Допустим, мы через кран K_1 заполнили пустой (откачанный) сосуд газом из какого-то резервуара А (рис. 1). Непосредственно после закрытия крана внутри сосуда отдельные порции газа могут иметь разную температуру, плотность, будут участвовать в вихревом движении и т.д. Однако через некоторое время все макроскопические (можно добавить — и полумакроскопические) процессы прекратятся; вихри затухнут, по всему сосуду выровняется давление, более нагретые части газа передадут часть энергии менее нагретым — выровняется температура. Вот теперь наступило равновесие. Строго говоря, только теперь и можно говорить о состоянии системы: давление P , температура T . До этого момента у системы в целом просто не было определённого термодинамического состояния.

Каким же будет состояние равновесия? А это зависит от того, каковы внешние условия. Если мы только сказали, что газ заполнил сосуд, внешние условия ещё не определены. Надо знать по крайней мере ещё два обстоятельства: может ли смещаться поршень, отделяющий газ в сосуде от окружающего воздуха, и проводят ли стенки сосуда (и поршень) тепло.

От подвижности или неподвижности поршня зависит, будет ли давление в сосуде таким же, как снаружи, или оно определится свойствами самого газа. Теплопроводящие свойства стенок сосуда решают, что определяет температуру газа.

2. Термодинамическое равновесие — это, очевидно, равновесие динамическое. Молекулы не находятся, конечно, в покое. Они даже не движутся, как, например, планеты солнечной системы, по некоторым равновесным орбитам. Молекулы непрерывно при соударениях обмениваются скоростями, быстрые становятся медленными и наоборот; молекула, которая сейчас находится у дна сосуда, через какое-то время может сместиться к поршню; в общем, движение отдельных молекул хаотично, т.е. практически непредсказуемо.

Но при всей случайности, хаотичности движения отдельных молекул никаких макроскопических изменений не только в системе, но и в отдельных её частях не происходит. В какой бы части сосуда и в какой бы момент времени после установления равновесия мы ни взяли 1 см^3 объёма, в нём, если это воздух при нормальных условиях, будет $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул, причём азота будет втрое больше чем кислорода, и даже, к примеру, молекул со скоростями от 500 до 600 м/с в любой порции газа будет одинаковое количество. И это при том, что каждую

секунду такой объём покидает больше моля (примерно $2 \cdot 10^{24}$) молекул. На их место приходят другие и с высокой степенью точности в таком же количестве. Конечно, некоторые уходят и вновь возвращаются, но речь не об этом, а о том, что всё время с высокой степенью точности поддерживаются одинаковые условия во всех частях пришедшей в равновесие системы.

Как это все так замечательно получается — предмет молекулярно-кинетической теории, или шире, статистической физики, которая и обосновывает законы макроскопической термодинамики на микроуровне и определяет пределы применимости этих законов.

Но вот равновесие в системе установилось, а внешние условия меняются. Начинает, конечно, меняться и состояние системы. В общем случае рассматривать процесс перехода системы из одного состояния равновесия в другое чрезвычайно трудно. Для того чтобы к анализу поведения системы в течение процесса были в полной мере применимы методы термодинамики, процесс должен быть квазистатическим, квазиравновесным. Это означает, что процесс происходит весьма медленно (в пределе — бесконечно медленно). Тогда можно считать, что в каждый момент времени состояние системы практически совпадает с равновесным состоянием, соответствующим условиям, существующим в этот момент.

Квазистатические процессы обладают важным свойством — они являются обратимыми, то есть, во-первых, система может пройти через те же состояния, в которых она побывала во время прямого процесса, и вернуться в исходное состояние, и, во-вторых, для того, чтобы процесс пошёл в обратном направлении, достаточно небольшого (в предельном случае — бесконечно малого) изменения внешних условий.

Обратимся к рис. 1. Оба крана закрыты. Освободим стопор С, чтобы поршень мог свободно перемещаться в сосуде. Дождёмся, когда установится равновесие, и поместим на поршень гирию. Равновесие нарушится. Процесс перехода поршня в новое положение равновесия будет явно неквазистатическим. Это особенно наглядно видно, если сосуд теплоизолирован. Тогда после снятия гири поршень не вернётся в исходное состояние — произошли необратимые процессы.

Если теперь нарушить теплоизоляцию сосуда и отвести от газа некоторое количество тепла, его все же можно вернуть в исходное состояние. Часто такие процессы называют обратимыми в широком смысле слова. Система возвращается в исходное состояние, но промежуточные состояния на прямом и обратном путях различны. Процессы же, которые могут быть осуществлены так, что на обратном пути система

проходит те же самые состояния, что и в прямом процессе, называют тогда обратимыми в узком смысле. Ярким примером процессов, необратимых даже в широком смысле слова, являются жизненные процессы. Можно из зерна вырастить растение, являющееся точной копией родительского, но погибшее, отжившее растение восстановить невозможно.

Во избежание загромождения речи мы обычно будем называть процессы, обратимые в узком смысле — просто обратимыми. Процессы, которые можно считать обратимыми только в широком смысле, мы будем относить к необратимым. Заодно отметим, что квазистатические, квазиравновесные процессы мы часто будем называть просто равновесными.

Как же провести обратимый процесс? Вместо того, чтобы поставить на поршень гирию, будем не спеша класть на него по песчинке, пока не наберется количество песка, по массе равное гире. Нарушение равновесия при добавлении каждой песчинки будет ничтожным. Газ все время будет находиться почти точно в равновесном состоянии. Если теперь так же, по одной песчинке, убрать груз, новое состояние системы будет практически неотличимым от исходного. Нам удастся в очень хорошем приближении осуществить квазистатический, обратимый процесс. Если бы удалось набрать бесконечное число бесконечно маленьких песчинок и хватило терпения их по одной положить на поршень, процесс был бы в точности равновесным. Но на такую процедуру потребуется бесконечное время...

Любой реальный процесс, если можно так выразиться, не совсем квазистатичен, хотя бы чуть-чуть необратим. Не обесценивает ли это обстоятельство выводы термодинамики, которая упорно предпочитает исследовать обратимые процессы, которых в природе не бывает? Мы неоднократно будем возвращаться к этому вопросу, но сразу следует отметить ряд важных обстоятельств. Во-первых, нередки случаи, когда процесс, заведомо необратимый, если подходить к вопросу чисто формально, неквазистатический, в действительности настолько мало отличается от обратимого, что по своим практическим результатам ни при какой реально достижимой точности не отличим от обратимого. Во-вторых, сравнительный анализ работы реальных устройств и устройств «идеальных», работающих на обратимых процессах, позволяет оценить, окупятся ли труды по совершенствованию этого устройства, позволяющему приблизиться к идеальным параметрам. Наконец, не имея возможности подробно проанализировать необратимый процесс, термодинамика всё же может во многих случаях предсказать его

результаты. Так, в примере с размещением на поршне и последующим снятием гири вполне можно предсказать, рассчитать конечное состояние газа, хотя о конкретных деталях процессов можно сказать со всей определённой, пожалуй, только одно: в каждом новом опыте эти детали будут различными.

Лишний раз подчеркнём: когда мы говорим о мелких деталях, то не имеем в виду поведение неких отдельно взятых молекул — их поведение не может быть предсказано и в квазистатическом случае. Речь идёт о состоянии газа (давлении, температуре, плотности, характере движения как целого) в небольших, но всё ещё содержащих громадное количество молекул объёмах — к примеру, масштаба кубического миллиметра.

§ 2. Параметры и уравнения

Целое проще части

Дж. У. Гиббс

Как уже упоминалось, чтобы описать состояние системы в целом, если она находится в равновесии или участвует в квазиравновесном процессе, вполне достаточно небольшого числа параметров.

Количество вещества — число молей ν (или масса m). Иногда удобнее пользоваться числом частиц N , связанным с числом молей очевидным соотношением $N = N_A \cdot \nu$.

Объём V — величина геометрическая. Комментарии здесь излишни.

Понятие давления как силы, действующей на единицу площади, знакомо нам по курсу механики. Однако здесь некоторые комментарии уместны. В конце концов, газ, не будем забывать, — это громадное количество хаотически движущихся в сосуде молекул. Каждая молекула время от времени соударяется со стенкой и передаёт ей некоторый импульс. В общем же каждую секунду происходят триллионы триллионов соударений на каждом квадратном сантиметре. Именно поэтому из-за невообразимо большой частоты неуловимо слабых соударений любой макроскопический прибор не чувствует дискретного характера передачи импульса стенке, а только регистрирует некую среднюю силу, действующую на поверхность. Каждая молекула сообщает стенке импульс, равный изменению её собственного импульса — Δmv_i . В результате стенка испытывает давление $P = \sum \Delta mv_i / S$.

Наконец, температура — понятие чисто термодинамическое, применимое только и именно по отношению к системам, состоящим из большого числа частиц.

На эмпирическом, можно сказать, бытовом уровне температура «определяется» как мера степени нагретости тел. Не вдаваясь в историю возникновения и развития различных эмпирических температурных шкал, обратимся сразу к идеальноегазовой температуре.

Как показывает опыт, в громадном большинстве случаев на практике достаточно знать значения двух параметров, чтобы полностью описать состояние данной массы данного вещества. Значение третьего параметра можно определить, используя функциональную связь между параметрами — уравнение состояния.

К примеру, в элементарных задачах гидродинамики жидкость считается несжимаемой (объём не зависит от давления) и, кроме того, пренебрегается температурным расширением жидкости (объём не зависит от температуры). Уравнение сводится к соотношению $V = \text{const}$. При анализе поведения достаточно разреженных газов вполне удовлетворительной оказывается модель идеального газа.

Уравнение состояния идеального газа

$$PV = \nu RT \quad (1.1)$$

можно, переписав в виде

$$T = \frac{PV}{\nu R}, \quad (1.2)$$

рассматривать в качестве определения температуры.

Теперь остаётся взять некоторую массу газа, достаточно хорошо подчиняющегося уравнению состояния именно идеального газа, выбрать опорную — так называемую *реперную* точку, приписать этой «точке» некую температуру T_0 , измерить P_0V_0 . Далее, измеряя в произвольных условиях PV , считаем, что температура равна $T = T_0(PV/P_0V_0)$. Обратим внимание на то, что в данном случае нам необходима (и достаточна) одна реперная точка. В качестве такой опорной температуры принята температура тройной точки воды, когда в равновесии находятся лёд, жидкая вода и водяные пары — этой точке приписана температура 273,16 К. Введение эмпирических температурных шкал требует постулирования двух реперов: в шкале Цельсия, от которой исторически произошла употребляемая нами и описанная выше шкала Кельвина, такими точками были температуры таяния льда (0 °C) и кипения воды (100 °C) при нормальном атмосферном давлении.

Тут, конечно, возникает некий порочный круг. Ясно, что без термометра нельзя выяснить, как произведение PV зависит от температуры. Введение идеальноегазовой температуры невозможно без наличия какой-либо (например, как это было исторически, эмпирической)

температурной шкалы. Окончательно во всем этом разобраться даёт возможность второе начало термодинамики.

Вернёмся к уравнению состояния и запишем его в общем виде:

$$F(P, V, T) = 0. \quad (1.3)$$

Можно попытаться разрешить это уравнение относительно какого-либо параметра и получить в явном виде его зависимость от оставшихся двух (в случае идеального газа это совсем несложно, и мы это только что проделали для температуры). Например, разрешая уравнение (1.3) относительно объёма, получим некоторое выражение

$$V = f(P, T), \quad (1.4)$$

то есть зависимость объёма от температуры и давления. Присмотримся к этому выражению. Например, как объём зависит от температуры? Вспомним расхожее выражение — «тела при нагревании расширяются». Проверим: надавим на поршень, под которым в сосуде находится газ. Газ нагреется. Температура увеличилась, объём уменьшился.

Конечно, мы в первую очередь увеличили давление, а в приведённом выше высказывании молчаливо подразумевалось, что давление остаётся неизменным (или меняется так слабо, что это не влияет на результат). Вот если произнести вслух эти слова — при постоянном давлении, то наше утверждение обретает ясный смысл. Впрочем, есть важное исключение — вода при нагревании от 0 до 4 °С даже при постоянном давлении уменьшается в объёме. Но, например, для идеального газа объём и температура при постоянном давлении пропорциональны друг другу.

Итак, подчеркнём ещё раз: связь изменений двух параметров состояния вполне однозначна лишь тогда, когда известно, как ведёт себя третий параметр. Мысль вполне тривиальная, но нередко ускользающая от внимания.

Весьма полезными, если не сказать — самыми важными, являются связи каких-либо двух параметров при фиксированном значении третьего. Соотношение между изменениями параметров в таких случаях описываются частными производными. Например, изменим немного (на величину dT) температуру. Как изменится объём, если давление постоянно?

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

Теперь изменим давление при постоянной температуре:

$$dV_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP.$$

А если изменились и давление, и температура, то

$$dV = dV_P + dV_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP.$$

Понятно, что индексы при частных производных показывают, какая характеристика, какой параметр оставался неизменным, постоянным в рассматриваемом процессе (части процесса, так как мы фактически разбили процесс на два — изменили отдельно температуру при постоянном давлении, а затем давление при постоянной температуре).

В частности, рассмотрим такой процесс, в результате которого объём не изменился (или вернулся к исходному значению):

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT_V + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP_V = 0.$$

Заметим, что мы рассматриваем небольшие (в пределе — бесконечно малые) изменения параметров. Иначе сами частные производные в ходе процесса могут изменить свои значения.

Теперь преобразуем последнее равенство. При этом учтём, что конечный объём равен начальному — поэтому-то у величин dT и dP стоит соответствующий индекс, а значит, отношение этих величин определяется соответствующей частной производной. В результате получаем весьма интересное и полезное равенство:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1. \quad (1.5)$$

Первое, вполне очевидное следствие полученного соотношения: три производные не могут одновременно быть положительными.

Впрочем, оказывается, можно установить более жёсткие условия. Дело в том, что производная $(\partial P/\partial V)_T$ всегда отрицательна. Для доказательства предположим противное. И вот пусть под поршнем у нас вещество с положительной производной $(\partial P/\partial V)_T$, а снаружи постоянны температура и давление. Пусть в какой-то момент установилось равновесие. Теперь чуть-чуть сдвинем поршень; для определённости пусть объём уменьшился. Но тогда должно уменьшиться и давление.

Сила, действующая на поршень снизу (со стороны вещества в сосуде), станет меньше внешней силы. Поршень дальше сдвинется внутрь сосуда, уменьшится объём, уменьшится давление и так далее, пока... Пока, если говорить серьёзно, не изменится уравнение состояния, или конкретнее, не изменится знак производной.

Состояния с положительным значением $(\partial P/\partial V)_T$ неустойчивы. Следует подчеркнуть — абсолютно неустойчивы. Вещество, тело, система могут некоторое время находиться в относительно неустойчивом состоянии. Иногда это время может быть весьма большим или даже с практической точки зрения бесконечным — такие состояния называются метастабильными. Необходимо достаточно энергичное воздействие на систему, чтобы она перешла в стабильное, действительно устойчивое, подлинно равновесное состояние. И в любом относительно неустойчивом состоянии необходимо какое-то внешнее воздействие для перехода в равновесие. В абсолютно неустойчивом состоянии достаточно бесконечно малого изменения (вызванного внешними причинами или самопроизвольного), чтобы система ушла из этого состояния.

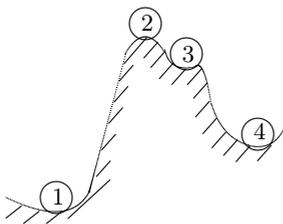


Рис. 2

Наглядной иллюстрацией описанных вариантов может служить механическая модель, изображённая на рис. 2. Абсолютно устойчивое, равновесное состояние — шарик в положении 1. Положение 4 — метастабильное состояние; шарик надо довести до положения 2, только тогда он соскользнёт в устойчивое равновесие. Формально равновесным является и положение 2. Но оно абсолютно неустойчиво: достаточно бесконечно малого смещения, чтобы шарик ушёл из этого состояния. А вот положение 3 относительно устойчиво (или относительно неустойчиво), но назвать его метастабильным трудно. Достаточно, образно говоря, дуновения ветерка, и шарик из него уйдёт. Ясно, что различие между метастабильным и просто неустойчиво-равновесным состоянием чисто количественное. В разных внешних условиях одно и то же состояние может быть отнесено к разным из этих двух категорий. А вот с абсолютно неустойчивым их не спутаешь: тут отличие качественное.

Вернёмся к соотношению (1.5). Если знак одной из производных фиксирован раз и навсегда, и этот знак — минус, две другие производные должны всегда иметь одинаковый знак. Если тела при нагревании расширяются (мы теперь помним, что разговор идёт о процессе при по-

стоянном давлении), то есть $(\partial V/\partial T)_P > 0$, то и $(\partial P/\partial T)_V > 0$ — если нагревать тело при постоянном объёме, вырастет давление.

Вспомним об аномалии воды в диапазоне $0-4^\circ\text{C}$: $(\partial V/\partial T)_P < 0$. Не производя эксперимента, можно с уверенностью утверждать, что и $(\partial P/\partial T)_V$ в этом диапазоне температур у воды отрицательна.

Соотношение (1.5) — факт чисто математический. Это не есть свойство объёма, температуры и давления. Подобного рода связь существует между любыми тремя параметрами, если они достаточно полно описывают состояние тела (или если другие параметры, входящие в уравнение состояния, фиксированы). Чтобы это утверждение не выглядело слишком абстрактным, рассмотрим такой опыт. С помощью груза растянем резиновый шнур (рис. 3). Чтобы увеличить длину резинки, надо увеличить силу — $(\partial l/\partial f)_T > 0$. Теперь изменим температуру — подогреем резинку. Мы видим, что длина её уменьшилась — $(\partial l/\partial T)_f < 0$. Достаточно очевидно, что возвращение к прежней длине при новой температуре требует увеличения силы: $dT > 0$, $df > 0$, а мы вернулись к прежней длине — $(\partial f/\partial T)_l > 0$. Из трёх производных одна отрицательна. Количественные измерения убеждают, что

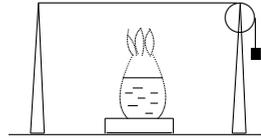


Рис. 3

$$\left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_f = -1.$$

Таким образом, соотношение, полученное для набора PVT , оказывается справедливым и для параметров flT . В этом случае аналогия между l , f , с одной стороны, и V , P — с другой, достаточно прозрачна. В случае, к примеру, электрического, магнитного полей, силы тяжести и т.д. не все бывает так просто. И все же общие закономерности сохраняются.

Это и позволяет упрощать вывод некоторых соотношений, рассматривая лишь удобный конкретный объект. Конечно, затем должна быть внимательно прослежена правомочность обобщения полученного результата.

Таким удобным объектом нам будет служить идеальный газ.

§ 3. Модели. Идеальный газ

Математика — язык

Дж. У. Гиббс

Математика — язык естественных наук. Это язык весьма универсальный (недаром сказано И. Кантом: «В каждой науке ровно столько истины, сколько в ней математики.»). Но это и язык весьма специфический. Нельзя напрямую перевести на него явления природы. Обязательно сначала надо построить достаточно ясную, удовлетворяющую требованиям математики модель. В конце концов, если позволено будет допустить некоторую легковесность суждения, можно сказать, что вся наука состоит в построении (и последующем анализе с помощью математики) моделей.

Смысл построения модели — выделить те черты явления и характеристики объекта, которые в рассматриваемом круге событий играют существенную роль, отменяя всё несущественное, второстепенное. Короче говоря — упростить. Достаточно очевидно, что всякое упрощение в конечном счёте не может не привести к противоречию. И здесь очень важно не выйти за пределы применимости, справедливости, разумности данной конкретной модели.

Что же такое идеальный газ? Очевидный, а с точки зрения строго математической и единственно возможный, ответ — это вещество, подчиняющееся уравнению $PV = RT$ (имеется в виду моль газа).

Однако сейчас нас интересует вопрос: какая модель приводит к уравнению идеального газа, какую модель это уравнение адекватно описывает.

Мы не имеем в виду исторический аспект проблемы. С этой точки зрения все было, так сказать, наоборот. Уравнение идеального газа появилось в результате обобщения эмпирических законов Бойля—Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, а лишь затем под него была подведена база в виде молекулярной модели. Более того, сами эти законы служили подспорьем в создании молекулярной теории строения вещества.

Итак, идеальный газ — это совокупность, «ансамбль» упругих шариков, хаотически мечущихся в доступном им объёме и взаимодействующих лишь при непосредственном соприкосновении.

Это, конечно, модель, приспособленная к нашим макроскопическим представлениям. А описывает она объекты сугубо микроскопические — молекулы, атомы. Но сложности возникают ещё до вступления в игру специфических свойств микрообъектов.

Уже простейший вопрос о размере «шариков» не имеет однозначного ответа. Если строго следовать уравнению, следует признать эти размеры бесконечно малыми, нулевыми. Действительно, поднимем достаточно высоко давление, и объём газа станет сколь угодно малым. Значит, собственно молекулы (шарики) объёма не имеют. Но, с другой стороны, шарики всё же, хотя бы изредка, взаимодействуют друг с другом — сталкиваются, обмениваются скоростями. Ведь без этого, в частности, невозможно было бы установление равновесия в газе. Значит, они должны иметь какие-то конечные размеры. В главе VII мы увидим, что молекулам идеального газа разумно приписать вполне конкретный, порядка 10^{-10} м, диаметр.

Каковы же рамки применимости модели идеального газа?

Во-первых, это модель разреженного газа, когда размеры молекул пренебрежимо малы по сравнению с размерами сосуда, в котором находится газ. Ясно, что модель никуда не годится, когда суммарный объём «шариков» становится сравним с объёмом сосуда. В действительности, однако, требования ещё более жёсткие. Размер молекул должен быть заметно меньше расстояния, которое молекула пролетает от соударения до соударения — длины свободного пробега. Тогда можно считать, что они лишь изредка взаимодействуют друг с другом. Тогда можно считать, что взаимодействуют они по законам соударения упругих шаров.

Во-вторых, есть круг явлений, для анализа которых, даже качественного, модель идеального газа непригодна.

Наконец, в-третьих, пригодность или непригодность модели всегда зависит от точности, которой мы требуем для расчётов, проводимых по соответствующим формулам. Если воздух сжимают при комнатной температуре от нормального давления до удвоенного, можно ожидать точности расчёта конечного объёма не хуже десятой доли процента. Если же речь идёт о сотнях атмосфер, можно ошибиться на несколько процентов, может быть даже на десяток-другой. Устраивает нас такая погрешность — будем считать по формуле для идеального газа. Не устраивает — ищем другую модель.

★ ★ ★

В сосуде летают шарики и при упругом соударении со стенкой передают ей некоторый импульс. В результате — газ оказывает давление на стенку.

Рассмотрим группу молекул численностью (в расчёте на единицу объёма) Δn_i , имеющую составляющую скорости по оси x , равную v_{xi} .

Из этой группы на поверхность за единицу времени попадает $v_{xi}\Delta n_i$ молекул, каждая из которых передаст стенке импульс $2mv_{xi}$. Суммируя по всем значениям v_x одного знака (v_x противоположного знака принадлежат молекулам, летящим от стенки), учитывая, что по смыслу рассуждений здесь должно фигурировать среднее значение $\overline{v^2}$, придём к соотношению $P = \frac{2m\overline{v_x^2}}{2} \cdot n/2$. Так как все направления равноправны, т.е. $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}/3$, имеем окончательно $P = nm\overline{v^2}/3$.

То, что мы в первой части рассуждений не интересовались составляющими скорости по осям y и z , роли не играет. Действительно, часть молекул, находящихся над некоторой единицей поверхности, на неё не попадает. Но рассмотрим достаточно большой участок стенки площади S . Все находящиеся над ней молекулы попадут на неё, и не важно, какая из них попадёт на какой участок стенки. На единицу поверхности придётся $Sv_{xi}\Delta n_i\tau/S\tau = v_{xi}\Delta n_i$ молекул в единицу времени.

Важно лишь выбрать достаточно малый промежуток времени τ , чтобы толщина слоя, равная $v_x\tau$, была гораздо меньше размеров участка S . С другой стороны, эта величина все же должна быть такой, чтобы число ударов по единице площади за это время было достаточно большим.

Не мешают соударения между молекулами: просто вместо выбывшей из потока, направленного к стенке, туда полетит другая молекула. Соударения со стенкой могут быть неупругими: если установилось равновесие и суммарная кинетическая энергия молекул постоянна, некоторые из них при соударении потеряют энергию, передадут стенке меньший импульс, но тогда некоторые должны увеличить свою энергию, и импульс, переданный ими, будет больше среднего.

Более того, некоторые молекулы могут прилипать к стенке. Но тогда (опять мы должны учесть наличие равновесия) в среднем такое же количество молекул должно «отлипнуть», отрываясь от стенки, унося импульс.

Вспомним, что $mv^2/2$ — кинетическая энергия поступательного движения молекулы, и окончательно запишем:

$$\frac{nm\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{2nm\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3}n\langle \varepsilon \rangle_{\text{пост.}} \quad (1.6)$$

Теперь вернёмся к формуле (1.1). Учтём, что $\nu = N/N_A$, а $N/V = n$. Кроме того, введём новую константу, называемую постоянной Больцмана — $k = R/N_A$. Тогда (1.1) примет вид

$$P = nkT. \quad (1.7)$$

Сравнивая (1.6) и (1.7), имеем $\varepsilon_{\text{пост}} = \frac{3}{2}kT$, или

$$T = \frac{2}{3k}\bar{\varepsilon}_{\text{пост}}. \quad (1.8)$$

Полученное выражение можно считать ещё одним определением температуры. Это так называемая газокинетическая температура, которая по самому смыслу её определения совпадает с температурой идеального газа.

Отметим, что кроме идеальности газа, играет роль характер связи между энергией и импульсом частицы. Так, у фотона эта связь $\varepsilon = pc$, (c — скорость фотона, то есть скорость света), в то время как у массивной частицы $\varepsilon = p^2/2m$. Повторив процедуру, аналогичную той, что мы проделали для молекул, в случае газа фотонов (излучения) имеем $P = n\bar{\varepsilon}/3$ (подчеркнём, что и здесь мы получили точную формулу).

Подведём итоги. Термодинамика рассматривает свойства и поведение термодинамических систем, т. е. объектов, состоящих из большого числа частиц (подсистем) и выделенных каким-либо образом из окружающей систему среды.

Макроскопическое состояние системы описывается обычно немногими параметрами — например, P , V , T . Если внешние условия не меняются в течение достаточно большого времени, система приходит в равновесие, в равновесное состояние, т. е. в такое состояние, из которого без внешней причины она уже не выходит. В строго термодинамическом смысле только такая ситуация и заслуживает названия «состояние». Между значениями параметров в равновесных состояниях существует определённая связь — *уравнение состояния системы*.

Если внешние условия меняются, происходят изменения и в системе. Если к тому же эти изменения достаточно медленны, так что системе в каждый момент времени можно приписать определённое почти равновесное состояние, то мы говорим, что происходит квазистатический процесс; квазистатические процессы происходят обратимо, т. е. при небольшом изменении внешних условий процесс может пойти в обратную сторону, причём система будет проходить в обратном порядке через те же промежуточные состояния.

Наконец, мы вспомнили уравнение состояния идеального газа и основные представления молекулярной модели этого газа.

Теперь мы готовы к тому, чтобы рассмотреть основной вопрос термодинамики: какие процессы могут происходить в термодинамических системах и каковы закономерности протекания этих процессов.

ГЛАВА II

Постулаты термодинамики

Мы извлекаем ... причины и аксиомы из практики и опытов, а из причин и аксиом — снова практику и опыты.

Ф. Бэкон

Термодинамика как нельзя лучше иллюстрирует схему, предложенную основоположником естественнонаучной методологии. «Опыт показывает» — таково обоснование аксиом феноменологической термодинамики. Причём под общим термином «опыт» имеется в виду не один какой-то эксперимент, а именно многочисленные опыты и практика. «Истинное знание есть знание причин» — говорил Бэкон. И мы постараемся пояснять причины того или иного поведения термодинамических систем, в частности, на основании молекулярно-кинетических представлений, незнакомых, как мы помним, создателям эмпирических законов термодинамики.

§ 4. Работа, тепло, внутренняя энергия

Многочисленные способы изменения состояния системы (тела), находящейся в состоянии термодинамического равновесия, естественным образом делятся на два класса. Можно целенаправленно изменить макроскопические параметры системы — например, сдвинуть поршень, закрывающий сосуд с газом. Для этого надо совершить работу, в данном случае механическую. Вообще говоря, можно, к примеру, намагнитить газ; это тоже будет изменение состояния системы за счёт совершения работы. В таком процессе работу совершает магнитное поле. Не будем приводить других примеров, так как мы в подавляющем большинстве случаев ограничимся рассмотрением только механической работы.

Можно, однако, изменить состояние системы принципиально другим способом. Закрепим поршень, чтобы газ, находящийся в сосуде, не

мог совершать макроскопической работы (и соответственно, не могла быть совершена работа над газом). А теперь поместим сосуд в ванночку с кипятком или, наоборот, со смесью воды и льда. То есть мы приводим нашу систему в соприкосновение с более нагретым или менее нагретым, чем она, телом. Мы увидим, что состояние системы может измениться и в том случае, когда она не совершает работы. В таком случае говорят, что между системой и окружающей средой происходит теплообмен. Кипяток передаёт газу некоторое количество теплоты (или количество тепла). Холодная вода, наоборот, отнимает тепло у газа.

Очень важным является случай, когда система не поддаётся воздействию второго типа. Мы приводим систему в контакт с телами, явно имеющими разную «степень нагретости» (температуру), а состояние системы не меняется. Тогда говорят, что система помещена в адиабатическую оболочку, т. е. в оболочку, не допускающую теплообмена с окружающей средой. В таком случае состояние системы можно изменить только при условии совершения работы. Примером оболочки, являющейся хорошим приближением к адиабатической, может служить колба термоса (так называемый сосуд Дьюара).

У системы, помещённой в адиабатическую оболочку, появляется одно свойство, не присущее ей в общем случае.

Если газ находится в адиабатической оболочке, то работа при его переводе из некоторого состояния 1 в состояние 2 не зависит от пути (от способа перевода газа из состояния в состояние). Можно двигать поршень быстрее или медленнее; можно дать газу сначала расшириться, а потом сжать его; можно, наоборот, сжать газ сильнее, чем надо, а потом дать ему немного расшириться. Если газ при этом находится в адиабатической оболочке (и только в этом случае!), суммарная работа будет одна и та же.

Напомним, что в общем случае работа зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2.

Например, можно подвести к газу некоторое количество тепла при закреплённом поршне. Состояние системы изменится (повысятся давление и температура газа), а работа совершена не будет. А можно слегка подогреть газ при освобождённом поршне, а затем вернуть поршень в исходное положение, подгадав так, что конечное состояние будет таким же, как в первом процессе. Оказывается, при этом над газом при сжатии надо совершить большую работу, чем совершает газ при расширении. То есть суммарная работа будет отличной от нуля.

Предположим теперь, что у адиабатически изолированной системы меняются только термодинамические параметры (P, V, T). Система не

приходит в движение как целое, не начинает вращаться и т.п. Система не стала обладать механической или какой-нибудь другой макроскопически наблюдаемой энергией. А работа совершена, система получила энергию. Видимо, изменилась некая внутренняя энергетическая характеристика системы. И изменение этой характеристики не зависит (в адиабатическом случае) от пути перехода системы от одного состояния в другое. Но это означает, что такая характеристика — внутренняя энергия системы — является однозначной функцией состояния, однозначной функцией параметров состояния системы — объёма, давления, температуры.

Договоримся обозначать буквой A работу, совершаемую системой, а работу, совершаемую, над системой внешними телами — A' . Очевидно, $A = -A'$. Тогда можно записать для изменения внутренней энергии U :

$$U_2 - U_1 = A'_{\text{ад}} = -A_{\text{ад}}.$$

Ещё раз хочется призвать Читателя обратить сугубое внимание на индексы «ад» — записанное соотношение справедливо только в адиабатическом случае!

Не всегда можно из одного заданного состояния перевести систему в любое другое состояние по адиабатическому пути. Однако опыт показывает, что хотя бы в одну сторону адиабатический переход всегда осуществим. А этого достаточно, чтобы выяснить разность внутренних энергий двух состояний.

Теперь обратимся к противоположному случаю: система не совершает работы (в том числе и отрицательной — то есть не совершается работа над системой). Состояние системы меняется при теплообмене. Но раз меняется состояние — меняется внутренняя энергия. Насколько она меняется, мы можем выяснить, осуществив переход из того же начального состояния в то же конечное в адиабатическом процессе.

Отсюда можно вывести два следствия.

Во-первых, естественно назвать количеством теплоты, полученным системой в процессе, осуществляемом без совершения работы, изменение внутренней энергии системы.

Во-вторых, у нас появляется возможность, пусть пока только качественно, ввести понятие температуры, не зависящее ни от какого-либо эмпирического параметра, ни от конкретной модели, как мы это делали в случае газокINETической температуры. А именно: пусть мы нашу систему A привели в контакт с некоторым телом B . Пусть наша система не совершает при этом работы. Если её внутренняя энергия в результате теплообмена увеличится, то температура тела B была выше

температуры системы; если внутренняя энергия системы уменьшится, выше была её температура. Очевидно, если температуры равны, теплообмена не будет.

При теплообмене процесс передачи энергии осуществляется на молекулярном уровне. Молекулы более нагретого тела имеют в среднем более высокую энергию, чем молекулы тела более холодного. Поэтому при соударениях они — тоже только в среднем — теряют энергию, а молекулы менее нагретого тела в среднем её приобретают. Так молекулы кипятка передают энергию молекулам стенки сосуда, а молекулы находящегося в сосуде газа энергию приобретают. Внутренняя энергия газа растёт, его температура повышается.

§ 5. Первое начало термодинамики

Состояние системы, в частности её энергию, можно изменить двумя способами:

а) совершая макроскопическую работу — целенаправленное изменение параметров системы, описываемое динамическими соотношениями,

б) подводя к системе тепло — при этом передача энергии происходит хаотически на микроуровне и подчиняется статистическим закономерностям; однако макроскопический результат всегда однозначно предопределен — тепло переходит от более нагретого тела к менее нагретому.

Собственно, именно в констатации этого обстоятельства и состоит первое начало термодинамики. Однако оно не ограничивается провозглашением принципа *tertium non datur*: тепло, работа, а третьего не дано.

Изменение энергии системы E равно сумме работы A' , совершённой над системой, и подведённого к ней тепла Q :

$$\Delta E = Q + A'. \quad (2.1)$$

Обратите внимание: в формулировке нет эпитета «внутренняя» при слове «энергия». И это не случайно. Действительно, представим себе, что мы положили сосуд с газом на гладкий стол (рис. 4) и надавили на поршень. Газ подвергнется сжатию, над ним будет совершена работа, его внутренняя энергия увеличится. Но кроме этого, сосуд

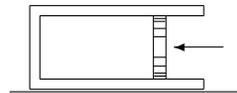


Рис. 4

с газом начнёт двигаться, у газа (конечно, и у сосуда) появится кинетическая энергия, на это пойдёт часть работы.

Впрочем, как уже отмечалось, это обычно неинтересно при анализе тепловых процессов, и в формулах фигурирует именно внутренняя энергия. Если ещё вместо работы внешних сил подставить работу системы, запись первого начала — закона сохранения энергии в тепловых процессах — примет вид

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.2)$$

Запишем первое начало для элементарного процесса, т. е. для бесконечно малого изменения состояния системы:

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (2.3)$$

Различие в обозначениях малых величин (dU , но δQ и δA) отражает различный их математический смысл. Величина dU — дифференциал функции состояния, внутренней энергии системы. Это полный дифференциал, то есть он может быть записан как сумма частных дифференциалов. Например, изменились объём и температура на величины соответственно dV и dT . Тогда величину изменения внутренней энергии можно записать в виде

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (2.4)$$

И конечно, результат не зависит от порядка слагаемых.

А вот о величинах δQ и δA этого сказать нельзя. Работа и количество теплоты не являются функциями состояния, они — функции процесса. Поэтому их малые приращения нельзя считать дифференциалами. Если изменения объёма и температуры равны dV и dT , мы ещё не знаем, каковы δQ и δA . Разные величины мы получим, если сначала изменится объём, а затем температура, или, наоборот, сначала температура, а затем объём. Ни с одной из этих величин не совпадает результат, если объём и температура меняются одновременно. Только внутренняя энергия во всех трёх случаях изменится одинаково.

★ ★ ★

Первое начало термодинамики можно в определённом смысле рассматривать как определение количества теплоты. Подсчитаем, насколько изменилась внутренняя энергия системы, измерим совершённую системой работу — сумма этих величин и есть подведённое к системе тепло. Так или иначе, мы «только» оформили количественно,

математически некоторое обобщение знакомого нам из механики (и из школьного курса физики) закона сохранения энергии. Тем не менее уже это позволяет нам получить ряд важных результатов и ввести ряд полезных понятий, чем мы и займёмся.

1° Опыт Гей-Люссака. Разделим жёсткий теплоизолированный сосуд перегородкой на две части; одну из них заполним газом, в другой создадим вакуум (рис. 5). Теперь уберём перегородку и тем самым позволим газу заполнить весь сосуд. Измерим температуру газа до удаления перегородки и тогда, когда установится равновесие после заполнения газом всего сосуда.

Оказывается, что для идеального газа эти температуры всегда равны. Неважно, какую часть сосуда газ занимал вначале, какова была его начальная температура — конечная будет такой же.

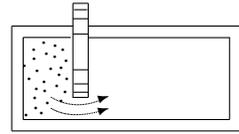


Рис. 5

Рассмотрим энергетический баланс процесса. Сосуд по условию теплоизолирован — тепло к газу не подводится (и не отводится от него). Работы газ не совершает: оболочка жёсткая — нет перемещения, нет работы. Но вместе взятые эти два утверждения означают, что не изменилась внутренняя энергия газа. Нетрудно сделать вывод, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объёма и является функцией одной температуры. Это хорошо согласуется с газокINETической моделью упругих шариков; но подчеркнём, что опыт Гей-Люссака приводит к такому выводу независимо от модели, независимо от того, приняли мы какую-то модель или нет.

2° Теплоёмкость, политропа, адиабата. Как изменится температура тела, если к нему подвести некоторое количество теплоты δQ ? Это, конечно, зависит от свойств тела. Но это зависит ещё и от конкретного вида процесса, в ходе которого подводится тепло. В качестве количественной характеристики, повторим, и тела, и процесса используется теплоёмкость C , определяемая как количество теплоты, которое надо подвести в данном процессе, чтобы температура возросла на единицу (на один кельвин):

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.5)$$

Заметим, что работу мы будем записывать в виде

$$\delta A = PdV. \quad (2.6)$$

Действительно, работа равна произведению силы F на перемещение

dx . Если действует давление P , то на площадке S сила равна $F = PS$. Но $Sdx = dV$, и мы приходим к формуле (2.6).

Если теперь свести воедино соотношения (2.3) – (2.6), мы получим

$$CdT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV. \quad (2.7)$$

Рассмотрим несколько частных случаев.

1) **Изохорический процесс**: $V = \text{const}$.

Перепишем (2.7), только укажем нижним индексом величину, которая в данном процессе остаётся постоянной:

$$C_V dT_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_V + PdV_V.$$

Само собой разумеется, что $dV_V = 0$. И тогда

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

2) **Изобарический процесс**: $P = \text{const}$.

$$C_P dT_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_P + PdV_P.$$

Но $\frac{dV_P}{dT_P} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Используя ещё результат предыдущего пункта, получаем

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right]. \quad (2.8)$$

Таково общее соотношение между теплоёмкостями при постоянном объёме и постоянном давлении. Если мы рассмотрим идеальный газ, у которого, как мы выяснили, внутренняя энергия не зависит от объёма, и для определённости возьмём один моль [тогда $(\partial V/\partial T)_P = R/P$], мы приходим к соотношению Роберта Майера:

$$C_P - C_V = R.$$

3) **Политропа** (для идеального газа). Любой процесс, в ходе которого теплоёмкость остаётся постоянной, называется политропическим. Заметим, что изохора и изобара, вообще говоря, даже для идеального газа не обязательно являются политропами, так как C_V (а значит,

и C_p) может зависеть от температуры. В любом случае для идеального газа можно записать дифференциальное уравнение политропы:

$$CdT = C_v dT + \frac{RT}{V} dV \quad \text{или} \quad (C - C_v) \frac{dT}{T} = R \frac{dV}{V}.$$

Если же C_v не зависит от температуры, после интегрирования получаем

$$T^{\frac{C_v - C}{R}} \cdot V = \text{const.}$$

Используя уравнение состояния, преобразуем это соотношение в стандартное уравнение политропы:

$$PV^{\frac{C - C_p}{C - C_v}} = PV^n = \text{const.} \quad (2.9)$$

Величина $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$ называется показателем политропы.

Наиболее важной из политроп является адиабата — процесс, в котором $\delta Q = 0$, а значит, и $C = 0$. Для показателя адиабаты принято специальное обозначение $\gamma = C_p/C_v$, а уравнение

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (2.10)$$

называется уравнением адиабаты Пуассона, или просто адиабатой Пуассона. Отметим ещё раз, что это уравнение квазистатического адиабатического процесса для идеального газа с постоянной теплоёмкостью C_v (и конечно, C_p).

3° Скорость звука (в идеальном газе). Из механики известно, что скорость S продольных волн (а в газе возможны только такие волны) определяется соотношением $S^2 = dP/d\rho$ (ρ — плотность). Но величина производной может отличаться в разных процессах. В конденсированных средах — жидкостях и твёрдых телах — это отличие ничтожно мало. А в газах сжимаемость от процесса к процессу может меняться довольно значительно, и здесь важно выбрать правильную модель распространения звуковых волн.

Ньютон предположил, что этот процесс — изотермический. Тогда $P/\rho = \text{const}$, и значит: $(\frac{\partial P}{\partial \rho})_T = P/\rho = RT/\mu$. Однако вычисленная по этой формуле скорость звука в воздухе при нормальных условиях должна составлять около 280 м/с, в то время как эксперимент даёт величину 332 м/с. Лаплас решил, что процесс распространения звука — адиабатический. Тогда $S^2 = (\frac{\partial P}{\partial \rho})_{\text{ад}} = \gamma RT/\mu$, и полученная из этой формулы величина прекрасно согласуется с опытными данными. (Теплоёмкость моля воздуха при постоянном объёме $C_v = 5R/2$, соответственно $\gamma = 7/5$.)

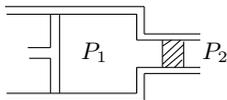


Рис. 6

Если дросселирование происходит в условиях отсутствия теплообмена, то оно называется адиабатическим дросселированием или процессом Джоуля—Томсона.

Для того чтобы вытеснить газ, занимающий в сосуде объём V_1 , надо совершить работу $A_1 = P_1 V_1$. Если после дросселирования газ займёт объём V_2 , то при выходе из пробки он совершит работу $A_2 = P_2 V_2$. При отсутствии теплообмена первое начало в таком случае будет выглядеть следующим образом: $U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$. Иначе, величина

$$I = U + PV \quad (2.11)$$

в процессе Джоуля—Томсона остаётся постоянной. Так как U и PV являются функциями состояния системы, их сумма I , очевидно, тоже функция состояния. Называется она **энтальпией**. То есть можно сказать, что процесс адиабатического дросселирования — изэнтальпический процесс.

Нетрудно видеть, что в отсутствие теплоизоляции подведённое к газу количество теплоты должно быть равно изменению энтальпии газа.

В частном случае идеального газа можно записать (для моля)

$$dI = d(U + PV) = d(U + RT) = C_v dT + R dT = C_p dT.$$

Отсюда немедленно следует, что для идеального газа, во-первых, при адиабатическом дросселировании температура остаётся неизменной, и, во-вторых, если дросселирование не адиабатично, то подведённое к газу тепло равно $Q = \Delta I = C_p \Delta T$.

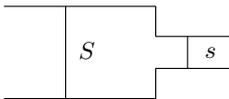


Рис. 7

5°. Адиабатическое истечение газа.

Немного изменим условия опыта. Пусть газ вытекает из сосуда через короткую трубку. Именно короткую и не слишком узкую. Тогда течение газа будет организованным, направленным, поток будет сформировавшимся, а с другой стороны, гидродинамическое сопротивление будет небольшим, газ будет заметно ускоряться, то есть будет меняться кинетическая энергия газа. Мы отмечали, что, вообще говоря, тепло и работа внешних сил, конечно, изменяют полную энергию системы. И лишь тогда, когда все компоненты энергии, кроме внутренней, несущественны, от них

можно отвлечься. Такой и была ситуация в процессе Джоуля—Томсона. Из-за большого сопротивления пористой перегородки протеканию газа скорость последнего как до пробки, так и после неё достаточно мала, изменением кинетической энергии движения порций газа как целого можно пренебречь (заметим, что в этом отношении пористая перегородка эквивалентна длинной тонкой трубке).

Теперь этого делать нельзя. Но внутри сосуда сечение велико, а в трубке — мало (рис. 7). Поэтому скорость макроскопического движения газа внутри сосуда гораздо меньше скорости истечения из трубки. Кинетической энергией газа внутри сосуда пренебрежём. В адиабатических условиях энергетический баланс будет выглядеть следующим образом:

$$U_1 + P_1 V_1 - P_2 V_2 = U_2 + \frac{\mu v^2}{2}.$$

Здесь v — скорость истечения газа, а масса численно равна μ , так как удобно, как обычно, вести расчёт для одного моля. Окончательно для скорости истечения получаем

$$v = \sqrt{\frac{2C_P(T_1 - T_2)}{\mu}}.$$

Обычно известны не T_1 и T_2 , а T_1, P_1 и P_2 . Использование уравнения адиабаты Пуассона приводит к результату

$$v = \sqrt{\frac{2C_P T_1}{\mu} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right]}.$$

Использование уравнения квазистатического, обратимого процесса может вызвать сомнение. Действительно, если P_1 и P_2 отличаются на заметную величину, малые их изменения отнюдь не приведут к тому, что процесс пойдёт в обратную сторону. Однако, если мы рассмотрим отдельно небольшую порцию газа, давления на неё с противоположных сторон будут отличаться достаточно мало, и тут можно сказать, что небольшие изменения этих величин повернули бы процесс обратно.

Тем не менее формулы для скорости истечения, конечно, нельзя считать универсальными, даже если выполнены уже оговоренные условия. Так, при достижении скорости звука могут нарушиться условия неразрывности, обычно при этом возникают ударные волны, и процесс подчиняется совсем иным закономерностям.

Если считать, что скорость истечения не должна превышать скорости звука в сосуде, получим ограничение $T_2/T_1 \geq (3 - \gamma)/2$, что для воздуха соответствует условию $P_1/P_2 \leq 2,2$. В действительности газ в процессе перехода к пониженному давлению остывает, скорость звука в нём падает, и скорость истечения сравнивается с локальной скоростью звука уже при $P_1/P_2 \leq 1,9$.

И все же достичь скорости звука, заметно её превысить и даже приблизиться вплотную к максимально возможной скорости, равной $\sqrt{2C_p T_1/\mu}$, можно. Но для этого надо организовать вытекание не через короткую трубку, а через сопло специального профиля, так называемое сопло Лаваля.

* * *

Подведём некоторые промежуточные итоги.

Мы познакомились с тремя основными понятиями термодинамики: это система, состояние, процесс (как у Евклида — точка, линия, поверхность).

Основные опытные результаты приводят к выводам, которые можно свести в четыре достаточно ясные постулата:

1. Изменение состояния системы может быть проведено двумя существенно отличающимися способами: а) за счёт направленного воздействия, подчиняющегося динамическим законам, когда энергия системы меняется вследствие совершения макроскопической работы, и б) за счёт теплового взаимодействия, когда обмен энергией происходит на микроуровне, носит хаотический характер и подчиняется статистическим закономерностям.

2. В отсутствие теплообмена работа, необходимая для перевода системы из одного состояния в другое, не зависит от пути, от того, через какие промежуточные состояния проходит система в ходе процесса. Это обстоятельство даёт возможность постулировать существование функции состояния — внутренней энергии системы. Разность внутренних энергий состояний 1 и 2 определяется соотношением

$$U_2 - U_1 = (A'_{12})_{\text{ад}} = -(A_{12})_{\text{ад}}.$$

3. Все тела (находящиеся в определённых состояниях) можно расположить в упорядоченный ряд по такому признаку: если два тела (в заданных состояниях) привести в контакт, то тепло всегда будет перетекать в определённом направлении; например, список можно составить так, что тепло будет перетекать от тела, упомянутого в этом списке раньше, к телу, название которого встречается позже. В таком

случае мы говорим, что температура у первого тела выше, чем у второго. Если же при тепловом контакте состояния тел не меняются, то их температуры одинаковы.

4. Наконец, мы познакомились с первым началом термодинамики — законом сохранения энергии для тепловых процессов: $\delta Q = dU + \delta A$.

Продолжим, может быть, несколько искусственную, аналогию с Евклидом. У того тоже было четыре ясных постулата. Но был пресловутый пятый постулат, не такой очевидный, как остальные. Его пытались вывести из первых четырёх, но безуспешно. Через две тысячи лет его наконец отвергли; но это не значит, что классическую геометрию опровергли. Просто появились альтернативные теории, имеющие свои области применения и не мешающие там, где это разумно, использовать геометрию Евклида.

Есть свой «пятый постулат» и у феноменологической термодинамики. Он тоже не так очевиден, у него тоже сложная судьба. Им-то мы сейчас и займёмся.

§ 6. Второе начало термодинамики

Начнём сразу с формулировки:

Если при непосредственном контакте тепло переходит от тела A к телу B , то невозможен процесс, ЕДИНСТВЕННЫМ РЕЗУЛЬТАТОМ которого являлся бы переход энергии от B к A .

В этой формулировке слово «процесс» надо понимать весьма широко. Это может быть несколько одновременно или последовательно осуществляемых элементарных процессов, в общем, это может быть любая совокупность процессов. К участию в процедуре могут быть привлечены посторонние тела. Важно лишь, чтобы в конце все они вернулись в исходные состояния: именно это обстоятельство подчёркивает выражение «единственный результат».

Так же широко надо понимать и другие, эквивалентные приведённой выше, формулировки второго начала. Вот формулировка Клаузиуса: «Тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому». Если понимать «самопроизвольно» как «передача тепла при непосредственном контакте тел», формула Клаузиуса просто бессодержательна: мы определили температуру как критерий направленная теплообмена. Если же, следуя автору, понимать это слово достаточно широко: «так, что не происходит никаких других изменений в состоянии любых тел», то формулировка Клаузиуса становится эквивалентной принятой нами.

Работоспособность обычного бытового холодильника ясно иллюстрирует эту мысль. Холодильник только тем и занимается, что отнимает тепло у относительно более холодного «тела» (своего внутреннего объёма) и передаёт его более нагретому окружающему воздуху. Но при этом он потребляет энергию извне, из электрической сети: это и есть некий компенсирующий процесс, придающий теплопередаче насильственный, несамостоятельный характер. Отключим холодильник от сети, и тепло потечёт внутрь: самостоятельно оно может передаваться только в этом направлении.

Выразительная формулировка Карно: «Нельзя получить работу за счёт тепла при постоянной температуре» также требует уточнения — «без каких-либо других изменений в нашей системе и окружающих её телах».

Примечательно, что Карно при формулировании второго начала исходил из теории теплорода, предполагающей неуничтожимость тепла, неизменность его количества в мире. Работу тепловой машины он трактовал по аналогии, допустим, с работой водяной мельницы: теплород, «падая» из тела с более высокой температурой в более холодное тело, может совершать работу. Впрочем, позже он пришёл к мысли, что «тепло — это движение частиц тела».

В формулировке Карно особенно выпукло проявляется один из важных аспектов второго начала: провозглашение неравноправия работы и тепла. Вот лектор провёл мелом по доске. Пусть даже на доске не осталось следов — то ли мел попался неудачный, то ли с доской что-то не в порядке. Но между мелом и доской есть трение. Совершена работа, и соответствующая энергия перешла в тепло. Закон сохранения энергии (и его частный случай — первое начало термодинамики) утверждает, что этого тепла как раз хватило бы, чтобы передвинуть мел в исходное положение. Конечно, невозможно представить себе, чтобы тепловое движение молекул организовалось таким образом, что в результате мел двинется в обратную сторону. Как писал известный персонаж А.П. Чехова, «этого не может быть, потому что этого не может быть никогда». Но второе начало утверждает большее: какое бы хитрое устройство мы ни придумали, какие бы сложные манипуляции мы ни произвели, нам не удастся собрать это тепло, превратить его в работу и передвинуть мел обратно, если больше ничего в природе не изменится.

Превратить работу в тепло, как говорится, ничего не стоит. Но нас, как и Карно, больше интересует обратный процесс — «извлечение работы из тепла». Сформулируем почётче (хотя и несколько уже) наше представление о тепловой машине.

1° Циклы. Эквивалентность различных формулировок II начала. Мы производим взрыв. Химическая энергия взрывчатки переходит в тепло, за счёт которого затем совершается работа. В большинстве случаев эта работа разрушительная; но если осуществить направленный взрыв, то можно, к примеру, насыпать плотину. Тогда работа во всех смыслах будет полезной. Но что дальше? Надо брать новую порцию взрывчатки.

Нас будет интересовать устройство, которое, совершив некоторую работу, возвращается (возможно, принудительно) в исходное состояние и оказывается вновь готовым к совершению работы. То есть тепловой машиной мы назовем периодически действующее устройство или устройство, хотя бы в принципе способное действовать периодически. В качестве конкретного примера будем рассматривать уже привычный для нас объект: газ в цилиндре со свободно двигающимся поршнем. Итак, рабочее вещество, рабочее тело (газ в цилиндре) совершило работу в ходе циклического процесса. Рабочее тело вернулось в исходное состояние, вернулась к исходному значению его энергия. Нам нужен источник энергии — тепловой резервуар. Выберем в качестве такого резервуара достаточно большое тело, такое, чтобы заимствование из него энергии рабочим телом пренебрежимо мало сказывалось на состоянии резервуара. Тогда источник энергии будет телом с постоянной температурой — термостатом.

Забирая тепло у термостата, газ совершал работу. Предположим, изменение состояния газа в ходе этого процесса изображается линией 1–2–3 (рис. 8). Теперь рабочее тело надо вернуть в исходное состояние. Но если мы осуществим процесс 3–2–1, то мы затратим точно такую же работу — она равна площади под кривой 1–2–3 (на рис. 8 это вся заштрихованная площадь). Суммарная работа за цикл равна нулю... Вот если удастся вернуть газ из состояния 3 в исходное, например по пути 3–4–1, то работа внешних сил на обратном пути (теперь это только площадь с двойной штриховкой) будет меньше, чем работа системы на пути 1–2–3. Машина совершит положительную суммарную работу, превратит в работу полученное тепло, станет настоящей тепловой машиной.

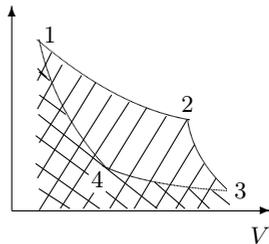


Рис. 8

Состояния, которые проходит газ на пути 3–4–1, соответствуют более низким температурам, чем состояния на пути 1–2–3. Чтобы добиться этого, надо как-то охлаждать рабочее тело. Возникает потребность

во втором термостате. Причём его температура T_2 должна быть ниже температуры T_1 , которую имеет первый термостат. Подведём баланс: от первого термостата получено некоторое тепло Q_1 ; газ совершил работу A_{123} , затем над газом совершена работа A'_{341} ; $A = A_{123} - A'_{341} > 0$. Но, чтобы неравенство $A_{123} > A'_{341}$ было справедливым, пришлось некоторое количество теплоты отдать второму термостату. Газ вернулся в исходное состояние — его энергия равна начальной. Значит, $A < Q_1$.

Этот результат В. Томсон (лорд Кельвин) предложил в качестве альтернативной формулировки второго начала термодинамики: «Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счёт охлаждения теплового резервуара». Чуть иначе ту же мысль выразил Планк: «Невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом функционирования которой было бы поднятие груза за счёт охлаждения теплового резервуара».

Если бы «процесс Томсона—Планка» был возможен, можно было бы получать механическую энергию из одного резервуара, например, из атмосферы. С практической, экономической точки зрения устройство, осуществляющее такую операцию, можно считать эквивалентным вечному двигателю. С другой стороны, законом сохранения энергии это не запрещено. Исходя из подобных соображений, В. Оствальд назвал такое устройство вечным двигателем второго рода, а второе начало так и сформулировал: «Невозможен вечный двигатель второго рода».

Можно показать эквивалентность всех приведённых формулировок второго начала термодинамики. Допустим, удалось осуществить процесс Томсона—Планка (нарушен «запрет Карно», сработал вечный двигатель второго рода): груз поднят за счёт внутренней энергии одного теплового резервуара, а рабочее тело вернулось в исходное состояние. Позволим этому грузу теперь опускаться, испытывая трение. Если он находится в среде с более высокой температурой, чем термостат, передающий тепло рабочему телу, то в конце такого процесса окажется, что тепло отнято от менее нагретого тела и передано более нагретому. Так как больше никаких изменений не произошло, результат будет противоречить второму началу в формулировке Клаузиуса или в той формулировке, с которой начинается настоящий параграф.

2° Цикл Карно. Первая теорема Карно. Конкретизируем характер циклического процесса, изображённого на рис. 8. Пусть на участке 12 рабочее тело находится в тепловом контакте с термостатом, имею-

щим температуру T_1 . Оно получает от термостата некоторое тепло Q_1 и совершает положительную работу. Затем рабочее тело теплоизолируется. На участке 23 оно расширяется адиабатически и продолжает совершать положительную работу. Далее оно приводится в тепловой контакт со вторым термостатом, имеющем более низкую, чем первый, температуру T_2 . Участок 34 — изотерма, на которой некоторое тепло отдаётся второму термостату. Договоримся о правиле знаков. Если теплообмен повышает внутреннюю энергию тела, полученное последним тепло естественно считать положительным. Если же фактически тепло отводится от тела, теплообмен «отнимает» часть энергии тела, можно говорить, что тело получило отрицательное количество теплоты. Итак, на второй изотерме рабочее тело получило тепло $Q_2 = -|Q_2|$. Наконец, участок 41 — вновь адиабатический, и в конце его рабочее тело оказывается в исходном состоянии. Все процессы будем считать обратимыми. В частности, это означает, что на участках 12 и 34 температура рабочего тела равна соответственно T_1 и T_2 .

Такой обратимый цикл из двух изотерм и двух адиабат называется циклом Карно. Естественно, на пути 341 внешние силы должны совершить работу A'_{341} по сжатию рабочего тела, и результирующая полезная работа, так сказать «чистая прибыль», как мы уже отмечали, будет равна $A = A_{123} - A'_{341}$. На рис. 8 это площадь, ограниченная криволинейным четырёхугольником 12341. Из закона сохранения энергии ясно, что $A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$. В полезную работу нам удалось превратить лишь часть тепла, полученного от первого термостата — нагревателя. Остальное пришлось отдать второму термостату — холодильнику. Отношение полезной работы, произведённой за цикл рабочим телом (работа цикла), к количеству теплоты, полученному от нагревателя, называется коэффициентом полезного действия (КПД) цикла и обозначается значком η (эта греческая буква называется «эта»). Итак, КПД цикла

$$\eta \equiv \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}. \quad (2.12)$$

Выражение (2.12) определяет КПД любого цикла. Если тепловой контакт осуществляется даже не с двумя, а с большим числом термостатов, всё равно можно использовать эту формулу. Только под Q_1 надо подразумевать сумму всех полученных рабочим телом количеств теплоты, а под Q_2 — сумму всех количеств теплоты, отданных рабочим

телом. Условно это можно представить в таком виде:

$$\eta \equiv \frac{A}{\Sigma Q_i^+} = \frac{\Sigma Q_i}{\Sigma Q_i^+} = \frac{\Sigma Q_i^+ - \Sigma |Q_i^-|}{\Sigma Q_i^+}. \quad (2.13)$$

Соотношение (2.12) и его расшифровка (2.13) справедливы и для необратимых циклов, ведь это — прямое следствие первого начала термодинамики, закона сохранения энергии.

Вернёмся, однако, к циклу Карно и отметим ещё одно его свойство. Машину, работающую по этому циклу, можно заставить пройти его в обратную сторону — ведь все процессы обратимы. Но надо именно заставить: подведём к машине работу (т. е. над рабочим телом надо совершить работу, превышающую работу, совершаемую рабочим телом), машина отнимет тепло у холодильника и отдаст тепло нагревателю. В таком случае говорят, что машина работает по холодильному циклу.

Лишний раз подчеркнём, что при обращении процесса всё происходит «точно так же, только наоборот». Предположим, машина Карно с КПД η в прямом цикле, получив от нагревателя тепло Q_1 , совершает работу $A = \eta Q_1$. Запустим машину по холодильному циклу между теми же термостатами. Если суммарная работа внешних сил за цикл равна A , то в результате нагреватель получит количество теплоты, равное $A/\eta = Q_1$. При этом, конечно, у холодильника будет отнято столько тепла, сколько в прямом цикле ему передавалось.

Эта, так сказать, полная симметрия цикла Карно позволяет доказать важное положение.

Т е о р е м а К а р н о (1). КПД всех машин, работающих по циклу Карно между двумя данными термостатами, равны независимо от конкретного устройства машин и от рода рабочего тела.

Предположим обратное: существуют две машины Карно с различными КПД. Чтобы получить одну и ту же работу в прямом цикле, «хорошая» машина, у которой КПД выше, должна получить от нагревателя меньшее тепло, чем «плохая». Тогда поступим следующим образом: запустим «хорошую» машину по прямому циклу, а полученную работу используем для запуска «плохой» машины по холодильному циклу. Она, очевидно, отдаст нагревателю больше тепла, чем у него было отобрано первой машиной. Точно так же у холодильника она заберет больше тепла, чем отдано ему «хорошей» машиной. В итоге после того как рабочие тела обеих машин вернулись в исходное состояние, единственным результатом совместной работы машин оказывается передача тепла от холодильника к нагревателю. Но это невозможно в силу второго начала термодинамики, и тем самым теорема доказана.

3° Термодинамическая температура. Запишем выражение для КПД цикла Карно в несколько видоизмененной форме:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (2.14)$$

Конечно, η обращается в нуль, когда $Q_1 = |Q_2|$. Но это должно происходить при равенстве температур двух используемых термостатов — «нельзя получить работу за счёт тепла при постоянной температуре». И естественным представляется предложение Томсона принять отношение $|Q_2|/Q_1$ по определению равным отношению термодинамических температур термостатов — Θ_2/Θ_1 . Теоретически теперь можно выбрать некоторый воспроизводимый объект, приписать ему единичную температуру (или температуру 273,16 К), а температуры всех остальных тел определять, проводя цикл Карно между ними и эталоном.

Интересно, конечно, как соотносится термодинамическая температура с ранее введенными (и совпадающими) газокINETической и идеальнoгазовой температурами. Чтобы выяснить это, проанализируем цикл Карно, в котором рабочим телом служит идеальный газ.

Тепло в цикле Карно рабочее тело получает и отдаёт только на изотермах. А внутренняя энергия идеального газа, как мы знаем, на изотерме не меняется. Поэтому полученное на изотерме тепло равно произведённой газом работе. Например, на участке 12 (рис. 8)

$$Q_1 = A_1 = \int_{12} PdV = \int_{12} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Аналогично, на изотерме 3–4

$$|Q_2| = A'_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}.$$

Теперь вспомним уравнение адиабаты идеального газа $PV^\gamma = \text{const}$ и с помощью уравнения состояния преобразуем его к виду $TV^{\gamma-1} = \text{const}$. Так как обе адиабаты цикла (23 и 41) лежат в интервале температур от T_1 до T_2 , мы получаем

$$\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}, \quad \text{или} \quad \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Следовательно, $|Q_2|/Q_1 = T_2/T_1$, но мы приняли, что эта величина равна Θ_2/Θ_1 . Значит, при выборе одинаковых единиц (или, что эквивалентно, одинаковых реперных точек), все три шкалы температур —

идеальногазовая, газокинетическая и термодинамическая — совпадают. Поэтому в дальнейшем мы и для термодинамической температуры будем использовать обозначение T .

4° Необратимые процессы. Вторая теорема Карно. Цикл Карно обратим, так как обратимы все процессы, из которых он состоит. Но обратимый процесс — идеализация. Не может в реальности осуществиться в точности обратимый цикл.

Одну из причин необратимости мы не раз уже упоминали — это трение.

Теплоотдача при конечной разности температур также необратима. Действительно, одним из критериев обратимости является возможность запустить процесс в обратную сторону, ничтожно мало изменив параметры процесса, параметры состояния участвующих в процессе тел. Чисто формально допустима лишь бесконечно малая разность температур. Но здесь важно не перегнуть палку. Как говорил великий Гиббс, «математик может говорить всё, что ему придёт в голову; но физик должен, хотя бы отчасти, находиться в здравом рассудке». Проследим за этим противоречием между требованиями математической строгости и «здравым рассудком» на примере адиабаты.

Обратимый адиабатический процесс должен удовлетворять двум критериям. Во-первых, должен отсутствовать теплообмен. Конечно, невозможно реально создать идеальную адиабатическую оболочку. Но если интенсивность теплообмена невелика, а процесс происходит быстро, полученное тепло может быть сколь угодно мало. Если процесс провести бесконечно быстро, теплообмена не будет. С другой стороны, чтобы процесс был подлинно квазистатическим, чтобы не нарушалось равновесие между частями системы, чтобы в любой момент системе в целом и любой его части можно было приписать одну и ту же температуру, одно и то же давление, процесс должен быть бесконечно медленным. Итак, мы пришли к обескураживающему выводу: адиабатическим можно признать только бесконечно быстрый и в то же время бесконечно медленный процесс! Что же это может означать?

По-видимому, только одно: процесс должен быть настолько медленным, чтобы внутри системы её части успевали уравновеситься, чтобы у всех частей системы были одни и те же параметры состояния; с другой стороны, процесс должен быть настолько быстрым, чтобы теплообменом с окружающими телами можно было пренебречь. Необходимое условие возможности такого процесса можно сформулировать так: характерное время установления теплового равновесия с окружающей средой τ_1 должно быть гораздо больше характерного времени уста-

новления равновесия внутри системы τ_2 . И тогда достаточным условием квазистатического адиабатического процесса будет промежуточное значение характерного времени изменения параметров системы в результате внешнего воздействия τ_0 , т. е. условие $\tau_1 \gg \tau_0 \gg \tau_2$.

От устройства системы зависит, возможен ли вообще в ней адиабатический процесс. Будет ли процесс обратимой адиабатой, зависит от характера («скорости») внешнего воздействия. Но есть ещё один, несколько неожиданный аспект вопроса, можно ли применять уравнение адиабаты для анализа того или иного процесса. Как ни странно на первый взгляд это звучит, ответ зависит ещё и от степени подробности нашего анализа. Поясним это утверждение.

Газ находится под поршнем в сосуде со слабо проводящими тепло стенками. Если слишком медленно двигать поршень, некоторое количество теплоты все же будет потеряно, процесс нельзя считать протекающим в условиях отсутствия теплообмена. Но если поршень двигать слишком быстро, уплотнение газа, создаваемое поршнем, не будет равномерным по объёму сосуда — не успеют прийти в равновесие различные порции газа. В частности, в газе могут возникнуть звуковые (или даже ударные) волны. У газа в целом не будет определённого состояния, пользоваться уравнением адиабаты нельзя.

В то же время сам процесс распространения звуковой волны мы рассматривали, используя уравнение адиабаты, и утверждали, что опирающаяся на него формула Лапласа прекрасно согласуется с экспериментом. Да, но в этом случае мы не рассматривали весь газ в сосуде или в той части атмосферы, где распространяется звуковая волна. «Нашей системой» мы считали некоторую порцию газа, находящуюся, к примеру, в области повышенного давления. Внутри этой порции равновесие успевает установиться, находящемуся здесь газу можно приписать вполне определённые значения параметров. А вот теплообмен с другими «системами» — с порциями того же газа, находящимися в области пониженного давления — этот теплообмен за время прохождения волны пренебрежимо мал.

Между прочим, мы отметили третий (кроме трения и теплопередачи при конечной разности температур) механизм нарушения обратимости процессов — наличие скачков давления, взаимодействие областей с конечной (НЕ бесконечно малой) разностью давлений.

Наконец, назовем четвёртый типичный механизм — это диффузия. Если мы бросим кусок сахара в стакан воды и подождём достаточно продолжительное время, сахар практически равномерно распределится по всему объёму. А вот обратно он не соберётся — процесс пере-

мешивания молекул сахара и воды, процесс диффузии сахара в воде необратим.

Если цикл включает хотя бы один необратимый процесс, он необратим в целом. Чего же можно ждать от такого цикла? Ответ таков:

Т е о р е м а К а р н о (II). КПД любой машины, работающей по необратимому циклу, не может превышать КПД машины Карно, работающей между теми же тепловыми резервуарами.

Доказательство аналогично таковому для первой теоремы Карно. Обратимую машину Карно запустим по холодильному циклу, используя работу, полученную от необратимой тепловой машины. Если КПД последней превышает КПД машины Карно, результатом совместной работы двух машин будет передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому, что противоречит второму началу термодинамики.

Итак, машины Карно имеют не только одинаковый, но и максимально возможный для заданных температур нагревателя и холодильника КПД. Это заключение может показаться несколько поспешным. Мы пока знаем, что КПД необратимых машин не может превышать КПД машины Карно. Надо ещё разобраться с машинами, работающими по обратимым циклам, отличающимся, однако, от цикла Карно. И в первую очередь возникает вопрос: а возможны ли такие циклы?

Ясно, что с двумя тепловыми резервуарами осуществить обратимый цикл, отличный от цикла Карно, нельзя. Даже если изменение состояния рабочего тела происходит квазистатически, в системе в целом — рабочее тело плюс два термостата — неизбежны необратимые процессы, когда теплообмен происходит при температуре рабочего тела, отличающейся от температуры термостата.

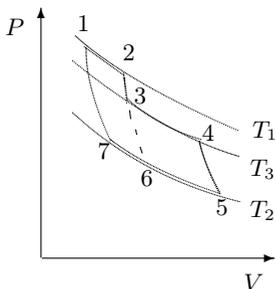


Рис. 9

Влияние увеличения числа термостатов поясним на простом примере (рис. 9). Пусть имеется три термостата с температурами, в порядке убывания, равными T_1 , T_3 и T_2 . Цикл 12345671, состоящий из изотерм с температурами термостатов и из адиабат, будет обратим. Но что можно сказать о его КПД? Заметим, что он эквивалентен совокупности двух циклов Карно — 123671 и 34563, причём КПД второго из этих циклов меньше, чем первого. Очевидно, КПД нашего

цикла будет меньше, чем КПД цикла Карно, проведённого между термостатами с температурами T_1 и T_2 , например, цикла 123671. Рассуждая подобным образом, переходя в пределе для произвольного цикла к бесконечно большому числу бесконечно малых циклов Карно, мы

можем обобщить свойство цикла Карно следующим образом: он имеет максимально возможный при заданном температурном интервале коэффициент полезного действия (максимальный КПД при заданных максимальной и минимальной температурах).

5° Тепловой насос. Холодильная машина. Тепловая машина, запущенная в обратном направлении, потребляет механическую энергию («работу»), отнимает тепло у сравнительно холодного тела и передаёт тепло более нагретому телу. В зависимости от того, что именно мы считаем полезным эффектом, такое устройство называется тепловым насосом или холодильной машиной (чаще — просто холодильником, но мы будем избегать такого словоупотребления, чтобы не перепутать с низкотемпературным термостатом).

Для обратимой машины соотношения между A , Q_1 и Q_2 при работе по обратному циклу сохраняются. К примеру, используем машину Карно для поддержания в комнате температуры $T_1 = 293 \text{ К}$ ($+20 \text{ }^\circ\text{C}$), когда на улице мороз — $T_2 = 253 \text{ К}$ ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$). Производительность теплового насоса, то есть отношение «закачанного» в комнату с улицы тепла к произведённой работе $K = Q_1/A = T_1/(T_1 - T_2) = 1/\eta = 293/40 = 7,3$. На каждый затраченный джоуль работы мы получаем больше семи джоулей тепла! На использовании этого соотношения основан предложенный Томсоном так называемый динамический способ отопления. При динамическом отоплении тепло, выделяющееся при сгорании топлива, используется не прямо для нагрева помещения, а для запуска теплового насоса. Допустим, мы получили 1 Дж тепла при температуре $T_0 = 673 \text{ К}$ ($400 \text{ }^\circ\text{C}$). Это все, что получит отапливаемая комната при традиционном способе. Но мы запустим между топкой и комнатой тепловую машину. Нетрудно подсчитать, что комната (холодильник машины) получит чуть больше половины джоуля тепла, а остаток, превращённый в работу и использованный в тепловом насосе, закачает с улицы дополнительно больше 3 Дж. Итого вместо 1 Дж мы получим более 3,5 Дж тепла. Технологические трудности и необходимость значительных начальных вложений капитала задерживают широкое распространение этого способа отопления, но кое-где он уже применяется.

Если обращенная тепловая машина используется для поддержания в некотором пространстве температуры более низкой, чем температура окружающей среды, для нас важно количество тепла, отнимаемое у холодильника. В этом случае критерий эффективности работы устройства называется холодильным коэффициентом:

$$\varkappa = \frac{|Q_2|}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta}{\eta}.$$

Если взять цифры из предыдущего примера — температура в камере холодильника $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (такие температуры поддерживаются в промышленных холодильниках и в морозилках некоторых бытовых холодильников), а в комнате $+20\text{ }^\circ\text{C}$, получим $\varkappa = 6,3$. Иногда производительность теплового насоса и холодильный коэффициент называют коэффициентами полезного действия этих устройств. Такое употребление понятия КПД представляется неприемлемым, хотя бы с чисто психологической точки зрения: КПД 630%, КПД 730% — звучит странно. Действительно, полезный эффект превышает затраченную работу, но никакого противоречия с законом сохранения энергии здесь, конечно, нет. Из джоуля работы, так сказать, не получается 6–7 джоулей тепла. Джоуль работы только перекачивает это тепло, служит «компенсатором», который обеспечивает переход тепла от холодного тела к горячему.

Нет здесь, что уже не так очевидно, и нарушения второго начала. Конечно, компенсирующий процесс есть — требуется работа, «без изменений в других телах» обойтись не удалось. У теплового насоса, к примеру, есть более высокотемпературный термостат — топка, с которой все и начинается. Но более подробный анализ требует, очевидно, количественного выражения второго начала. К нему мы перейдём в следующей главе.

А сейчас хотелось бы предостеречь Читателя от одной нередко встречающейся ошибки. Тот факт, что производительность теплового насоса и холодильный коэффициент тем выше, чем ниже КПД соответствующей тепловой машины, может привести к ложному впечатлению, что «плохая» тепловая машина будет «хорошим» тепловым насосом, «хорошей» холодильной машиной. Если речь идёт о зависимости соответствующих параметров от соотношения между T_1 и T_2 , то это безусловно верно: тепловая машина хорошо работает при большом перепаде температур, тепловой насос и холодильная машина — при малом перепаде. Если же имеется в виду сравнение разных машин при работе с идентичными термостатами, то, конечно, это не так.

Как правило, необратимую машину можно запустить в обратную сторону: можно заставить работать её, к примеру, в качестве теплового насоса. Но на то она и необратима, чтобы в обратную сторону работать не так, как в «прямую». Она и насосом будет плохим, хуже,

чем машина Карно. Иначе, запустив её от машины Карно, мы тут же нарушили бы второе начало термодинамики.

Проиллюстрируем это на примере машины, у которой состояние рабочего тела изменяется квазистатически, а вся необратимость сосредоточена в теплообмене между рабочим телом и термостатами. Пусть цикл этой машины (точнее, её рабочего тела) изображается прямоугольником 1–2–3–4–1 (рис. 10), T_1 и T_2 — температуры нагревателя и холодильника машины. Тогда на участке 1–2–3 рабочее тело, очевидно, получает тепло от нагревателя, а на участке 3–4–1 — отдаёт тепло холодильнику. Попробуем запустить машину по холодильному циклу. Разберем конкретно участок 1–2. Температура нагревателя выше температуры рабочего тела, нагреватель передаёт тепло рабочему телу при конечной разности температур.

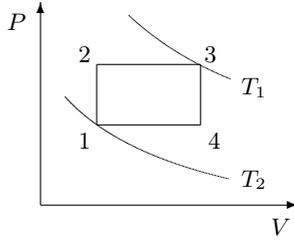


Рис. 10

Мы не можем сделать так, чтобы в холодильном цикле, проходя по пути 2–1, рабочее тело отдавало тепло нагревателю. Нельзя этого добиться и малым измерением параметров рабочего тела. Как минимум, температура рабочего тела, хотя бы на бесконечно малую величину, должна превышать температуру нагревателя. А это требует существенного изменения формы цикла, существенно изменятся соотношения между A , Q_1 , Q_2 .

6° Приведённое тепло. Неравенство Клаузиуса. Преобразуем определение термодинамической температуры $T_1/T_2 = Q_1/|Q_2|$ к виду $Q_1/T_1 = |Q_2|/T_2$. Если ещё учесть, что $Q_2 < 0$, получим

$$\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)_{\text{КАРНО}} = 0. \quad (2.15)$$

Для величины Q/T введено специальное название — приведённое количество теплоты, или, короче, приведённая теплота, или, наконец, приведённое тепло. Тогда записанное соотношение можно прочесть так: сумма приведённых количеств теплоты в цикле Карно равна нулю. Конечно, мы приводили тепло к той температуре (проще — делили количество полученной теплоты на значение температуры), при которой происходила передача данной порции тепла. Однако мы не уточняли, к чьей температуре осуществляется приведение — к температуре рабочего тела или температуре термостата. В этом просто не было необходимости — теплопередача происходит при равенстве температур (при бесконечно малой их разности).

Иная ситуация возникает, если в ходе цикла встречаются необратимые процессы. Если по необратимому пути меняется состояние рабочего тела, то это, как правило, означает, что ему, рабочему телу, в некоторые моменты вообще нельзя приписать определённое состояние, в частности определённую температуру. Тогда естественным представляется взять в качестве делителя для количества тепла, полученного рабочим телом, температуру термостата. Как утверждает II теорема Карно, КПД машины, работающей по необратимому циклу, не может превышать КПД машины Карно. Используя это обстоятельство и проводя преобразования, подобные тем, которые привели к соотношению (2.15), получим

$$\frac{\sum Q_{i1}}{T_1} + \frac{\sum Q_{i2}}{T_2} \leq \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)_{\text{КАРНО}}, \quad \text{или} \quad \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (2.16)$$

где T_i в данном случае может принимать два значения — T_1 и T_2 . Это ограничение, впрочем, совершенно несущественно. Если в ходе цикла рабочее тело приводится в контакт с более чем двумя термостатами, мы можем рассуждать примерно так, как при анализе цикла, изображённого на рис. 9, т. е. разбить полный цикл на части, во время выполнения которых имеется контакт лишь с двумя термостатами. Суммируя затем все приведённые теплоты, мы придём к соотношению (2.16), где T_i может принимать сколько угодно различных значений, каждый раз представляя температуру того термостата, при контакте с которым получено тепло Q_i . Наконец, переходя к пределу бесконечно большого числа бесконечно малых элементарных циклов, мы получим неравенство Клаузиуса, справедливое для любого замкнутого цикла:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0, \quad (2.17)$$

где под T имеется в виду просто значение температуры окружающей среды (или даже только той части среды, от которой получена данная порция тепла) в момент получения рабочим телом элементарного количества теплоты δQ . Если же все процессы в ходе цикла произвольной формы обратимы и, в частности, (но не только!) при каждом элементарном акте теплопередачи температура рабочего тела неотличима от температуры среды, неравенство очевидным образом переходит в равенство

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (2.18)$$

где T — температура рабочего тела.

Подводя итоги, можно сказать, что неравенство (2.17) является математическим выражением второго начала термодинамики.

ГЛАВА III

Энтропия, термодинамические потенциалы

Неравенство Клаузиуса, выражая второе начало термодинамики в математической форме, не является все же количественным соотношением. Отделяя необратимые процессы от обратимых, для которых оно переходит в равенство, соотношение (2.17) не даёт меры необратимости. Оно не позволяет отличить почти обратимые процессы, для которых с хорошим приближением можно пользоваться формулами, выведенными в случае подобных обратимых процессов, от процессов, так сказать, глубоко необратимых.

Такую возможность, однако, открывает равенство (2.18).

§ 7. Энтропия

Равенство нулю некоторого интеграла по произвольному замкнутому контуру означает, что можно ввести функцию состояния, дифференциалом которой и является подинтегральное выражение. Напомним соответствующие рассуждения.

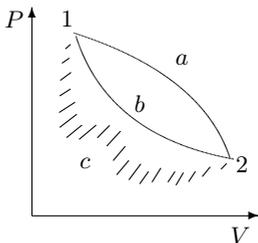


Рис. 11

Проведём обратимый цикл $1a2b1$ (рис. 11). Для обратимых процес-

сов справедливо равенство Клаузиуса (2.18), и можно записать

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = \oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Но обратимый процесс 2b1 можно провести и в обратную сторону, при этом

$$\int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T}.$$

Комбинируя эти два соотношения, получаем

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Так как контур, и соответственно пути перехода из состояния 1 в состояние 2, мы можем выбирать произвольно (лишь бы они были обратимыми), мы имеем право ввести функцию состояния — энтропию S , определяемую в дифференциальной форме соотношением

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}. \quad (3.1)$$

Так как энтропия является функцией состояния, её бесконечно малое приращение dS (в отличие от δQ) — полный дифференциал. В таких случаях говорят, что $1/T$ — интегрирующий множитель для Q .

В интегральной форме эквивалентное соотношение таково:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}. \quad (3.2)$$

Если мы теперь перейдём из состояния 1 в состояние 2 по необратимому пути, например 1c2 (рис. 11), а обратно вернёмся по одному из обратимых путей, например 2a1, мы должны записать неравенство

$$\oint_{1c2a1} \frac{\partial Q}{T} = \int_{1c2} \frac{\partial Q}{T} + \int_{2a1} \frac{\partial Q}{T} \leq 0.$$

Участок 2a1 обратим, и мы получаем

$$\int_{1c2} \frac{\partial Q}{T} \leq \int_{1a2} \frac{\partial Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1. \quad (3.3)$$

Так как мы вправе выбрать любой, в том числе и бесконечно малый цикл, мы можем записать соответствующее соотношение в дифференциальной форме, справедливое для любых как обратимых, так и необратимых процессов:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS. \quad (3.4)$$

Если система не обменивается теплом с другими телами, очевидно,

$$dS \geq 0. \quad (3.5)$$

Конечно, выражение (3.5), как и (3.4), переходит в равенство, если все процессы, протекающие в системе, обратимы. Поэтому обратимые процессы в теплоизолированной системе происходят без изменения энтропии и соответственно называются изэнтропическими процессами или просто изэнтропами. Так, в частности, уравнение адиабаты Пуассона (2.10) есть уравнение изэнтропы идеального газа.

Для справедливости соотношения (3.5) достаточно, чтобы система была теплоизолированной. Но полностью изолированная, вообще ни с чем не взаимодействующая, замкнутая система, конечно, тоже подчиняется неравенству (3.5). Реально создать или найти систему, полностью изолированную от всяких внешних воздействий, невозможно. Но одна система как будто удовлетворяет таким требованиям — это Вселенная в целом. Представление о Вселенной, как о системе, которой просто не с кем обмениваться энергией в какой бы то ни было форме, позволило Клаузиусу в свойственной ему афористичной форме сформулировать два начала термодинамики:

Die Energie der Welt ist konstant.

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Энергия Вселенной неизменна.

Энтропия Вселенной возрастает.¹

В любой конечной замкнутой системе тоже могут происходить только такие процессы, при которых энтропия не убывает. В такой системе может в соответствии с «общим началом» происходить один процесс — процесс установления равновесия: затухают макроскопические движения, выравниваются давление и температура в разных частях системы и т.д. Энтропия при этом, говоря строго математически, не может убывать. Конечно, реально она всегда возрастает. Отсюда вытекает важный вывод: равновесное состояние замкнутой системы соответствует максимуму энтропии.

¹Более точный перевод — «стремится к максимуму». О корректности этой формулировки мы немного поговорим в главе VI.

Энтропия отдельных частей системы в процессе установления равновесия, конечно, может и уменьшаться — такие части сами не являются замкнутыми системами. Но общий баланс будет всегда положительным. К примеру, бросим в воду горячий кусок железа. Железо отдаёт тепло, и хотя этот процесс необратим, энтропия железа все же убывает. Но то же самое количество тепла получает вода. Температура воды ниже температуры железа, её энтропия возрастает больше, чем убывает энтропия железа. В замкнутой системе (вода + железо) энтропия обязательно возрастает.

§ 8. Объединённая запись I и II начал. Вычисление энтропии

Используя соотношение (3.4) и ограничиваясь, как обычно, случаем $\delta A = PdV$, мы можем переписать первое начало термодинамики в следующем виде:

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (3.6)$$

Выражение (3.6) обычно называется объединённой записью первого и второго начал термодинамики. Если $\delta Q = TdS$, формула очевидным образом переходит в равенство

$$dU = TdS - PdV, \quad (3.7)$$

которое справедливо уже только для обратимых процессов. Однако именно оно открывает возможность расчёта изменения энтропии в процессах необратимых. Поскольку энтропия является функцией состояния системы, очевидным рецептом вычисления в случае наличия необратимости становится такая процедура: надо заменить реальный, необратимый процесс любым обратимым процессом, переводящим систему из того же начального состояния в то же конечное. Изменение энтропии в обратимом процессе можно рассчитать, а в необратимом оно будет точно таким же.

Рассмотрим моль идеального газа. Из (3.7) получим

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = \frac{C_v}{T}dT + \frac{R}{V}dV. \quad (3.8)$$

После интегрирования имеем

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0. \quad (3.9)$$

Присмотримся к более общему выражению для дифференциала энтропии:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV. \quad (3.10)$$

В него входят интенсивные параметры P и T , а экстенсивные U и V аддитивны.

Напомним смысл использованных терминов. Величина называется интенсивной, если одно и то же значение характеризует как систему в целом, так и каждую отдельную часть системы. К примеру, разделим мысленно на части сосуд с газом. Давление, температура в каждой части будут равными и такими же, какими мы характеризуем систему в целом: это интенсивные параметры, объёмы же частей могут быть различными, и уже никак не могут быть равными объёму всей системы: это экстенсивный параметр. В то же время сумма объёмов частей составляет объём системы, объём — ещё и аддитивный параметр. Аддитивна внутренняя энергия идеального газа — это кинетическая энергия молекул, и внутренняя энергия системы равна сумме энергий молекул или некоторых коллективов, на которые нам вздумалось разделить газ.

Отметим, что энергия не всегда аддитивна. Если существенно взаимодействие между подсистемами, то невозможно представить энергию системы как сумму энергий подсистем.

Нетрудно понять, что энтропия должна быть аддитивной функцией. Для произвольного числа молей идеального газа

$$S = \nu C_V \ln T + \nu R \ln \frac{V}{\nu} + \nu S_0. \quad (3.11)$$

Во втором слагаемом под знаком логарифма стоит не V , а V/ν . Представим себе, что мы, хотя бы мысленно, разделили газ на моли. Тогда каждый моль займёт не весь объём V , занимаемый системой, а именно часть его, равную V/ν . Соответственно эта величина войдёт в формулу для энтропии моля газа. Иначе говоря, мы можем экстенсивный параметр V заменить псевдоинтенсивным — молярным объёмом $V_0 = V/\nu$. Тогда формула преобразуется к виду, более естественному для аддитивной функции:

$$S = \nu(C_V \ln T + R \ln V_0 + S_0). \quad (3.12)$$

Если нам известны начальное состояние, заданное, например, значениями температуры и объёма T_1 и V_1 , и конечное состояние — T_2 и V_2 , проведём обратимый процесс перевода системы из первого состояния во второе в две стадии. Сначала изотермически изменим объём, затем изохорически доведем температуру до требуемого значения. Процессы, конечно, можно и переставить. Если процессы обратимы, можно подсчитать изменение энтропии. Оно будет таким же при любом способе

перехода из состояния 1 и в состояние 2, в том числе и тогда, когда переход включает необратимые участки.

Конечно, для идеального газа можно сразу воспользоваться готовой формулой (вновь берем один моль):

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.13)$$

Приведём два важных примера применения формул (3.11) — (3.13).

1° Расширение идеального газа в пустоту. В опыте Гей-Люссака (§ 5, 1°) меняется объём газа, а температура остаётся неизменной. Для моля сразу получаем

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.14)$$

Хотя система не получила тепла, её энтропия возрастает — необратимый процесс в теплоизолированной системе всегда связан с ростом энтропии. Отметим и другую сторону вопроса: чтобы увеличить объём при неизменной температуре обратимо, мы должны подводить тепло; очевидно, что тогда энтропия возрастёт. Но изменение энтропии однозначно определяется начальным и конечным состояниями, значит, в соответствующем необратимом процессе она тоже возрастает.

2° Смешение газов. Парадокс Гиббса. Две половины сосуда заполним разными газами. Пусть для простоты количество каждого газа равно молю и газы имеют одинаковые температуры. Теперь уберём перегородку и позволим газам перемешаться. Изменение энтропии каждого газа в соответствии с выражением (3.14) составит величину $R \ln 2$ и общее изменение энтропии будет равно $2R \ln 2$. Эта величина не зависит от того, какие конкретно газы смешиваются, насколько они отличаются друг от друга. Важно только одно — это должны быть различные идеальные газы.

Совсем иначе обстоит дело, если в половинках сосуда один и тот же газ. Нетрудно видеть, что изменение энтропии равно в этом случае нулю. Температура не изменилась, не изменился молярный объём, суммарная масса газа осталась прежней — не должна изменяться и энтропия. Хотя на первый взгляд кажется, что состояние все же меняется — молекулы из левой части сосуда переходят в правую, на их место приходят молекулы из правой части сосуда — процесс самодиффузии идёт. Однако неизменность макроскопического состояния приводит к неизменности энтропии. Факт конечного скачка энтропии смешения ΔS при переходе от идентичных газов к сколь угодно мало

отличающимся, но не полностью идентичным (иногда не вполне корректно говорят — при бесконечно малом изменении свойств одного из смешивающихся газов) называется парадоксом Гиббса [Д 1].²

§ 9. Термодинамические потенциалы

С помощью энтропии нам удалось записать первое начало в форме (3.7), в которой фигурируют только параметры и функции состояния. Выражение для приращения внутренней энергии приобрело вид, типичный для полного дифференциала функции двух переменных — S и V . Свойства полных дифференциалов дают возможность получить некоторые полезные соотношения. Так, коэффициенты при дифференциалах независимых переменных — соответствующие частные производные функции, то есть

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (3.15)$$

Кроме того, вторая производная от функции по обоим переменным не зависит от порядка дифференцирования, а значит:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V,$$

или

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V. \quad (3.16)$$

Подобные соотношения между перекрёстными производными в термодинамике называются соотношениями Максвелла.

Внутренняя энергия — не единственная функция, обладающая подобными свойствами. Любая комбинация параметров и функций состояния, сама, конечно, тоже будет функцией состояния. С одной из таких функций мы уже познакомились — это энтальпия $I = U + PV$, её дифференциал, очевидно, равен

$$dI = dU + (PV) = TdS + VdP.$$

Для энтальпии, так сказать, естественными переменными служат S и P . Мы видим, что P и V как бы поменялись ролями. Подобным

²Указания в квадратных скобках [Д№] отсылают к соответствующим пунктам Дополнения.

образом, вычитая из U или I величину TS , мы можем образовать ещё две функции состояния: свободную энергию $F = U - TS$ и потенциал Гиббса:

$$\Phi = U + PV - TS = F + PV = I - TS.$$

Четыре функции U , I , Φ , F объединяют названием термодинамические функции или термодинамические потенциалы [Д 2].

Эти, называемые ещё характеристическими функциями, величины аналогичны потенциальной энергии в механике. Работа консервативных сил равна убыли потенциальной энергии $dA = -dE_{\text{пот}}$. Подобно этому, например, при постоянной энтропии работа термодинамической системы равна убыли её внутренней энергии $dA_S = -dU$.

Сводка сведений о свойствах термодинамических потенциалов и получаемых с их помощью соотношениях приведена в табл. 1.

Обратим внимание на потенциал Φ . Он определяет избыточную по сравнению с PdV работу при постоянных T и P . Казалось бы, если учесть уравнение состояния, T и P однозначно определяют и объём системы. Однако это так в случае гомогенного состояния — только газ или только жидкость. Если же происходит фазовый переход — испарение, плавление и т.д. — появляется ещё один свободный параметр состояния — соотношение между количествами вещества, находящимися в разных фазах. При одном и том же давлении 1 атм, одной и той же температуре 373 К вода может быть жидкой или газообразной, а могут сосуществовать жидкая вода и водяные пары в самых разных пропорциях. Так как при испарении (или конденсации) в условиях постоянства температуры и давления Φ системы не должен меняться, удельный потенциал Гиббса должен иметь одно и то же значение для жидкой и газообразной воды.

Конкретные выводы из этого утверждения мы сделаем в следующей главе, а сейчас подчеркнём два обстоятельства.

Первое. Результаты термодинамики, общие формулы, полученные на основе применения двух её начал, справедливы вне зависимости от вида уравнения состояния, от характера взаимодействия системы с окружающими телами и т.д. Это вполне универсальные соотношения, и лишь те соотношения, которые мы получили, непосредственно используя свойства идеального газа, естественно, и применимы лишь к этому объекту.

С другой стороны, в одном отношении наши выводы получены для искусственно ограниченного вида процессов. Именно, кроме теплопередачи мы рассматривали лишь один вариант обмена энергией между нашей системой и другими телами: совершение механической работы

Т а б л и ц а 1

U	$dU = TdS - PdV$	$\delta Q_V = dU$ $\delta A_S = -dU$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
$I = U + PV$	$dI = TdS + VdP$	$\delta Q_P = dI$	$T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV$	$\delta A_T = -dF$	$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
$\Phi = U + PV - TS$	$d\Phi = -SdT + VdP$	$\delta A_{T,P} - PdV = -d\Phi$	$S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

при изменении объёма. Но существуют и другие механизмы совершения работы. Так, в § 2 мы рассматривали резиновый шнур. Там элементарная работа системы имела вид $dA = -fdl$. Вообще в любом случае работа имеет вид $\delta A = X_i dx_i$, где X_i — обобщённая сила, x_i — обобщённая координата. При расширении газа $X = P$, $x = V$; для шнура $X = -f$, $x = l$. Если работа совершается при изменении поверхности Π , на которой существует поверхностное натяжение σ , работа равна $\delta A = -\sigma d\Pi$; $X = -\sigma$, $x = \Pi$.

Т а б л и ц а 2

U	$dU = TdS - \sum_i X_i dx_i$
$I = U + \sum_i X_i x_i$	$dI = TdS + \sum_i x_i dX_i$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - \sum_i X_i dx_i$
$\Phi = F + \sum_i X_i x_i$	$d\Phi = -SdT + \sum_i x_i dX_i$

Соответственно в тех случаях, когда возможны различные механизмы работы, формулы из табл. 1 должны быть обобщены. Сводка некоторых из таких обобщённых формул — в табл. 2.

1° Критерии равновесия. Приведённые в таблицах 1 и 2 формулы справедливы только для равновесных состояний и обратимых процессов. Обратимся к общему случаю и вновь рассмотрим соотношение (3.6), записав его в таком виде:

$$dS \geq \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV. \quad (3.17)$$

В этом неравенстве энтропия выступает в качестве потенциала в переменных U и V [Д3]. Однако однозначно её изменение связано с параметрами состояния только при обратимых процессах. Если U и V не меняются, энтропия неизменна или растёт. Но что означает одновременное равенство нулю dU и dV ? Если $dV = 0$, система не совершает работы, если при этом ещё и $dU = 0$, то $\delta Q = 0$. Но одновременное равенство нулю работы и отсутствие теплообмена означает изолированность системы. Мы, конечно, пришли к уже полученному ранее выводу: энтропия изолированной системы может только расти и в равновесии достигает максимума. Однако трактовка энтропии как потенциала подсказывает нам образ действий в иных ситуациях.

Наиболее интересными являются два случая: система в контакте с термостатом при неизменном объёме или при неизменном внешнем давлении. Если неизменны³ T и V , естественно обратиться к свобод-

³В этом случае T — температура термостата.

ной энергии — потенциалу именно в этих переменных. Заменив U на $F + TS$, получим:

$$dF \leq -SdT - PdV.$$

Если T и V неизменны, свободная энергия может только уменьшаться — при необратимых процессах — или оставаться постоянной, что соответствует равновесию. Итак, мы пришли к важному выводу: для системы неизменного объёма, находящейся в тепловом контакте с термостатом, условием равновесия является минимум свободной энергии.

Аналогичным образом критерием равновесия при неизменных (внешних) температуре и давлении является минимум потенциала Гиббса системы.

* * *

Если человек не понимает проблемы, он пишет много формул, а когда поймёт, в чем дело, их остаётся в лучшем случае две.

Н. Бор

Второе начало термодинамики, постулирующее невозможность бескомпенсационного превращения внутренней энергии системы в механическую работу, дало возможность ввести функцию состояния энтропию, определяемую дифференциальным соотношением:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}.$$

Это позволило переписать первое начало в виде

$$TdS \geq dU + PdV,$$

или в более общей форме

$$TdS \geq dU + \sum_i X_i dx_i.$$

В обеих последних формулах обратимым процессам отвечает равенство, необратимым — неравенство.

В полном соответствии с «правилом Бора» — две формулы (одна из написанных нами трёх — частный случай другой). Но эти две несложные формулы дают возможность получить множество сведений о поведении самых различных термодинамических систем, и результаты первых шагов в этом направлении — в табл. 1.

Правда, эти результаты выглядят довольно абстрактно. Следующая глава и будет посвящена примерам их конкретизации.

ГЛАВА IV

Некоторые приложения законов термодинамики

С характеристиками конкретных процессов мы до сих пор знакомы на примере идеального газа (в основном см. § 5). Идеальный газ — самая простая термодинамическая система и естественно начинать с неё. Но есть и другое, не менее серьёзное обстоятельство: более сложные системы мы были просто не в состоянии исследовать. Такую возможность мы получаем лишь после знакомства со вторым началом термодинамики. Вспомним вопрос о связи внутренней энергии вещества с объёмом (§ 5, 1°). Зависимость внутренней энергии или какого-либо другого потенциала от параметров состояния (T , V или T , P) носит название *калорического уравнения состояния* в отличие от *термического*, связывающего параметры T , V и P , которое мы называли просто уравнением состояния. Оказывается, второе начало позволяет получить достаточно полные сведения о калорическом уравнении из термического. В основном для этой и других подобных процедур используются два метода — непосредственное применение второго начала (метод циклов) и использование свойств термодинамических потенциалов (метод потенциалов).

§ 10. Метод циклов и метод потенциалов

Для идеального газа независимость внутренней энергии от объёма можно обосновать, анализируя результаты опыта Гей-Люссака или микроскопическую модель.

Рассмотрим более общий случай. Пусть нам известно уравнение состояния вещества (термическое уравнение). Тем самым мы будем полагать известными частные производные одного параметра состояния по другому: $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial T/\partial P)_V$, $(\partial P/\partial V)_T$. Оказывается, этого достаточно, чтобы определить $(\partial U/\partial V)_T$.

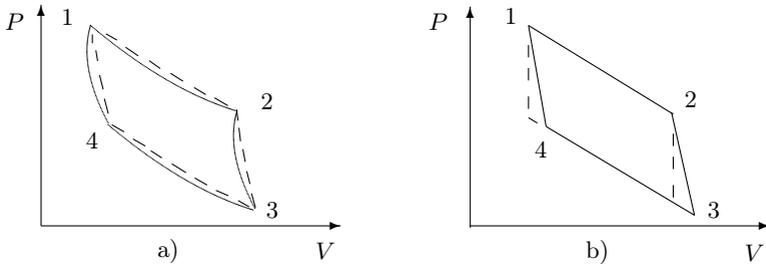


Рис. 12

1° Метод циклов. Рассмотрим бесконечно малый (элементарный) цикл Карно (рис. 12а: сплошные линии). С точностью до величин второго порядка малости (по сравнению с площадью цикла) его можно заменить изображённым на том же рисунке циклом, на котором изотермы и адиабаты заменены прямыми. В силу малости цикла «адиабаты» 23 и 41 будут почти параллельны, почти параллельны будут и «изотермы» 12 и 34. Мы пришли к циклу, представленному на рис. 12б. Площадь же цикла 12341 на рис. 12б уже в точности равна площади цикла 123'4'1' с вертикальными «адиабатами»: адиабаты мы превратили в изохоры. Площадь получившегося бесконечно малого цикла, с точностью до величин большего порядка малости равная площади исходного цикла, есть работа цикла. Если температура холодильника машины Карно равна T , а нагревателя — $T + \Delta T$, мы теперь (с учётом того, что 14' и 23' — изохоры) можем записать, что эта работа равна

$$A = \Delta P \Delta V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V.$$

Подведённое к рабочему телу тепло равно сумме изменения внутренней энергии на изотерме и совершённой на той же изотерме работы

$$Q = \Delta U + A = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + P \Delta V.$$

Теперь запишем выражение для КПД цикла Карно:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T} = \frac{A}{Q} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \Delta V}{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \Delta V}.$$

Заметим, что в знаменателе следовало бы, строго говоря, написать $T + \Delta T$. Но это только приведёт к появлению малых величин более

высоких порядков, которые потом придётся отбросить. После сокращения на ΔV и ΔT получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (4.1)$$

Оказывается, для вычисления $(\partial U/dV)_T$ достаточно знать лишь уравнение состояния, а конкретнее — даже только $(\partial P/\partial T)_V$.

Для идеального газа $(\partial P/\partial T)_V = R/T$ и $(\partial U/\partial V)_T = 0$, как и следовало ожидать.

2° Метод потенциалов. В первую очередь обратим внимание на то, что мы ищем производную по V при постоянной T . Естественно поэтому обратиться к потенциалу в переменных V и T . Это свободная энергия $F = U - TS$. Дифференцируя, получим

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

С другой стороны, $dF = -SdT - PdV$. Значит, $(\partial F/dV)_T = -P$. Приравняв два выражения для $(\partial F/\partial V)_T$, получим

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

Наконец, из соотношения Максвелла для вторых производных от F имеем $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V$. Естественно, мы снова приходим к формуле (4.1).

* * *

Сравним два разобранных метода.

В методе циклов мы угадали, каким образом надо деформировать цикл Карно, не искажая существенно его основных характеристик — работы и полученной от нагревателя теплоты. А затем отношение этих величин приравнивали известному выражению для КПД цикла Карно.

Метод потенциалов — более формальный. По набору переменных обычно (но не всегда) нетрудно догадаться, какой потенциал может оказаться полезным в той или иной задаче. Нет надобности делать оговорки — «пренебрежём тем-то и тем-то»⁴. Мы в дальнейшем будем отдавать предпочтение методу потенциалов, хотя в общем и целом эти

⁴Фактически эти «пренебрежения» просто уже произведены при вычислении производных.

два метода практически равноценны. Оба они позволяют анализировать поведение систем более сложных, чем идеальный газ.

§ 11. Газ Ван-дер-Ваальса

Модель идеального газа более или менее точно описывает поведение лишь достаточно разреженного газа. При повышении плотности становятся заметными отклонения от поведения, предписываемого уравнением состояния идеального газа. Предложены многочисленные модели, которые более адекватно описывают поведение реальных газов. Из них выделяется модель Ван-дер-Ваальса, дающая хорошее согласие с экспериментом при умеренных плотностях, а качественно неплохо описывающая поведение газа при большой плотности и даже переход из газообразного в жидкое состояние.

1^o Уравнение Ван-дер-Ваальса. Модель Ван-дер-Ваальса отличается от модели идеального газа в двух пунктах.

1. Вводится поправка на конечный объём молекул. Если радиус молекулы равен r , её центр не может приблизиться к центру любой другой молекулы на расстояние, меньшее $2r$; некоторый объём (он считается равным учетверённому объёму молекул) является «запретным», молекула может свободно двигаться не по всему предоставленному в распоряжение газа объёму V , а только в некотором пространстве $V - b$.

2. В промежутках между соударениями молекулы взаимодействуют между собой, действует сила притяжения, так называемая сила Ван-дер-Ваальса. Эти силы как бы «оттягивают» молекулы пристеночного слоя внутрь газа, соответственно, давление на стенку сосуда несколько уменьшается. Число ударов о стенку пропорционально концентрации молекул, «оттягивающая» сила, действующая на каждую молекулу, в свою очередь также пропорциональна концентрации; в результате уменьшение давления описывается членом вида a/V^2 .

Окончательно для моля газа уравнение принимает вид

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (4.2)$$

или

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (4.3)$$

Если в объёме V находится ν молей газа, на каждый моль приходится объём V/ν , значит, в этом случае

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT. \quad (4.4)$$

Постоянные Ван-дер-Ваальса a и b на практике вычисляются из результатов измерений, проведённых при умеренных давлениях и температурах, когда отклонения от поведения идеального газа уже заметны, но ещё не слишком велики. В соответствии с этим уравнение Ван-дер-Ваальса даёт хорошее согласие с экспериментом тоже лишь при умеренных, не слишком больших, давлениях и при не слишком низких температурах. Как количественное соотношение оно работает до тех пор, пока a и b можно считать поправками. Если же $PV^2 \rightarrow a$ или $V \rightarrow b$, модель Ван-дер-Ваальса становится слишком грубой, и, как мы уже отмечали, описывает поведение реальных веществ лишь на качественном уровне.

Иногда используют «уравнение Ван-дер-Ваальса» с переменными значениями «постоянных» a и b . Фактически это уже другие, более сложные уравнения. Используется и компромиссный вариант. В таблицах можно встретить константы Ван-дер-Ваальса с указанием, в каком диапазоне параметров следует использовать те или иные их значения. Мы, однако, ограничимся анализом случая, когда a и b — константы в полном смысле слова.

2° Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Изотермами идеального газа являются гиперболы $P = RT/V$. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса имеют более сложный вид. Действительно, уравнение Ван-дер-Ваальса можно привести к виду

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0.$$

Это уравнение третьего порядка относительно V , и если зафиксировать T , то, вообще говоря, объём может иметь три различных значения при одном и том же значении давления. Как в этом случае должен выглядеть график зависимости P от V ? По своему смыслу уравнение Ван-дер-Ваальса — лишь несколько «подправленное» уравнение идеального газа. Поэтому значения $V < b$ недопустимы, так как они соответствовали бы, например, отрицательным абсолютным температурам. Итак, график изотермы начинается правее точки $V = b$ (рис. 13). Вначале он спускается из бесконечности — это особенно ясно из уравнения в форме (4.2). При безграничном увеличении объёма давление стремится к нулю. Чтобы одному значению давления соответствовало три значения объёма, график должен иметь восходящий участок 132 (изотерма AA' на рис. 13), причём точки 1 и 2 соответствуют экстремумам функции $P(V)$ при фиксированной температуре, а значит, в них

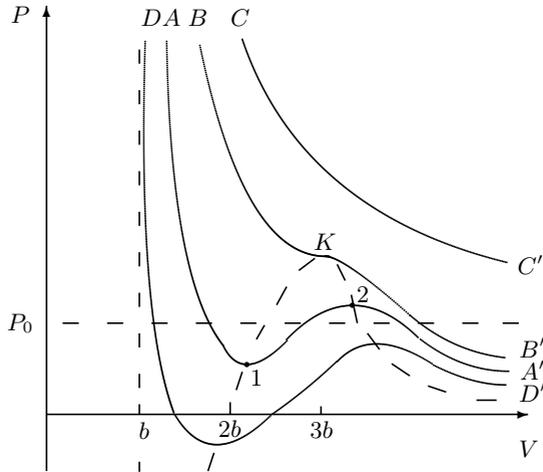


Рис. 13

выполняется условие

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0. \quad (4.5)$$

Решая совместно (4.2) и (4.5), получим уравнение кривой, на которой лежат экстремумы изотерм:

$$P_3 = \frac{a}{V^2} - \frac{2ab}{V^3} = \frac{a(V-2b)}{V^3}. \quad (4.6)$$

Ход этой кривой достаточно очевиден (пунктир на рис. 13): начиная с отрицательных значений P при $V < 2b$ (это обстоятельство мы ещё обсудим в § 13), она проходит через максимум и затем приближается сверху к асимптоте $V = 0$. В точке K , в максимуме кривой $P_3(V)$, два экстремума изотермы сливаются. Изотерма, проходящая через эту так называемую критическую точку, имеет в ней точку перегиба с горизонтальной касательной. И на всех изотермах, соответствующих критической и более высоким температурам, давление становится монотонной функцией объёма, каждому давлению отвечает только одно значение объёма. Положение критической точки можно найти из условия

$$\frac{dP_3}{dV} = -\frac{2a}{V^3} + \frac{6ab}{V^4} = 0. \quad (4.7)$$

Теперь нетрудно получить значения критических параметров:

$$V_K = 3b; \quad P_K = \frac{a}{27b^2}; \quad T_K = \frac{8a}{27bR}.$$

Если мы введём приведённые объём, давление, температуру:

$$\varphi = \frac{V}{V_K}; \quad \pi = \frac{P}{P_K}; \quad \tau = \frac{T}{T_K},$$

то получим приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8\tau}{3}. \quad (4.8)$$

Само по себе приведённое уравнение не даёт ничего нового по сравнению, например, с уравнением (4.3), хотя в некоторых случаях анализировать его несколько удобнее. Зато введение приведённых параметров имеет более глубокий смысл. Опыт показывает, что при равенстве значений двух приведённых параметров у каких-либо веществ у них будут равные значения и третьего параметра. Это обстоятельство носит название закона соответственных состояний [Д 4].

3° Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса. Расширение в пустоту. Из общего выражения (4.1) получим для моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Таким образом, дифференциал внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (4.9)$$

После интегрирования получаем⁵

$$U = C_v T - \frac{a}{V}. \quad (4.10)$$

Как и следовало ожидать, теперь в отличие от идеального газа U зависит от объёма. Конечно, при изменении объёма меняется расстояние между молекулами, меняется потенциальная энергия их взаимодействия. В частности, при адиабатическом необратимом (без совершения работы) расширении в пустоту энергия взаимодействия возрастает.

⁵Постоянная интегрирования опущена, так как во всех конкретных задачах важно лишь изменение U . Кроме того, считаем, что $C_v = \text{const}$.

Уменьшается кинетическая энергия молекул, происходит понижение температуры:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0.$$

4° Эффект Джоуля—Томсона. Температура инверсии. Если при расширении в пустоту в начальном и конечном состояниях одинаковы значения внутренней энергии, то при адиабатическом дросселировании неизменной остаётся энтальпия (§5, 4°). Энтальпия газа Ван-дер-Ваальса, конечно, зависит от объёма, поэтому при адиабатическом дросселировании такого газа температура его меняется. Количественный анализ проведём для случая, когда перепад давлений мал. В таком случае процесс называется дифференциальным эффектом Джоуля—Томсона. Мы хотим определить величину $(dT/dP)_I$. Запишем дифференциал энтальпии:

$$dI = TdS + VdP = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP + VdP. \quad (4.11)$$

Первый член $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = (TdS)_P = \delta Q_P = C_P dT$.

Второй член перепишем с использованием соотношения Максвелла для потенциала Φ (табл. 1):

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

Так как энтальпия не меняется, можно записать

$$dI = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + VdP = 0.$$

И окончательно имеем общее соотношение для дифференциального эффекта Джоуля—Томсона:

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_I = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P}. \quad (4.12)$$

Осталось подставить значение $(\partial V/\partial T)_P$. Для идеального газа эта величина равна V/T , и эффект оказывается нулевым.

Переходя к газу Ван-дер-Ваальса, преобразуем формулу (4.12) с помощью соотношения между тремя частными производными (формула (1.5)):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I = \frac{-T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{C_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}. \quad (4.13)$$

Самым интересным тут представляется то обстоятельство, что изменение температуры в эффекте Джоуля—Томсона (в отличие от расширения в пустоту) может быть как положительным, так и отрицательным. Знак эффекта меняется при температуре, называемой температурой инверсии дифференциального эффекта Джоуля—Томсона:

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}. \quad (4.14)$$

Полезно представить выражение для температуры инверсии в приведённом виде:

$$\tau_{\text{инв}} = \frac{27(\varphi - 1/3)^2}{4\varphi^2}.$$

С ростом объёма температура инверсии растёт, в пределе достигая значения $\tau_{\text{инв}}^0 = 27/4$, то есть $T_{\text{инв}}^0 = 2a/Rb$ (рис. 14). Так как обычно исходный молярный объём заметно превышает b ($\varphi \gg 1/3$), эту температуру также называют просто температурой инверсии, хотя, может быть, следовало бы называть её, например, предельной температурой инверсии.

Если вычислить производную в знаменателе для газа Ван-дер-Ваальса — а она может быть как положительной, так и отрицательной — может создаться впечатление, что у эффекта Джоуля—Томсона две температуры инверсии. Однако её положительные значения соответствуют, как было показано в § 2, абсолютно неустойчивым состояниям, то есть фактически нереализуемым. Обычно принимается

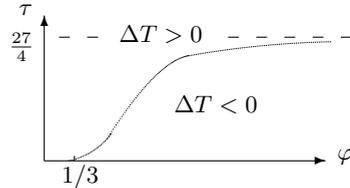


Рис. 14

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2},$$

и тогда окончательная формула для величины изменения температуры в процессе Джоуля—Томсона принимает вид

$$\Delta T = \frac{2a(V-b)^2}{RTV^2} - b \Delta P \approx \frac{2a}{RT} - b \Delta P.$$

5° Методы получения низких температур. При температурах ниже температуры инверсии эффект Джоуля—Томсона положителен —

положительно значение $(dT/dP)_I$. Это означает, что в ходе процесса при понижении давления понижается и температура. Процесс адиабатического дросселирования является одним из способов получения низких температур. Не вдаваясь в технологию, упомянем и другие способы.

Температура понижается при адиабатическом обратимом расширении газа, в том числе и идеального. В то же время охлаждение в процессе Джоуля—Томсона связано как раз с отступлением от идеальности. Если мы запишем условие равенства нулю дифференциала энтропии, что соответствует обратимому адиабатическому процессу

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = 0,$$

а затем применим процедуру, использованную нами при получении соотношения (4.12), для изменения температуры при бесконечно малом изменении давления получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P} \approx \frac{V}{C_P}$$

(последнее равенство переходит в точное для идеального газа).

Очевидно, что понижение температуры в этом случае происходит гораздо большее, чем при дросселировании. Однако, на этом принципе трудно организовать непрерывный процесс, что не составляет труда в случае дросселирования. Оба способа позволяют получить, к примеру, жидкий воздух, а из него — жидкий азот, который широко применяется в технике и физических исследованиях.

Получение более низких температур в первую очередь связано с процессом испарения жидкости в условиях, когда пары её откачиваются вакуумным насосом. Например, при достаточно энергичной откачке удаётся понизить температуру жидкого гелия (при нормальном давлении его температура равна 4,2 К) до нескольких десятых долей кельвина.

Предельно низкие температуры получаются с помощью метода адиабатического размагничивания. Не имея возможности здесь описать физику дела, отметим лишь в самых общих чертах его принципиальную основу. При намагничивании веществ внешнее магнитное поле совершает работу. Соответственно при снятии поля при размагничивании, работа совершается намагниченным телом за счёт кинетической энергии молекул, за счёт тепловой энергии. Таким образом, при размагничивании тело охлаждается. С помощью этого метода получены

наиболее низкие из достигнутых в лабораториях температуры порядка 10^{-6} К.

§ 12. Фазовые переходы

Вещество, подчиняющееся уравнению Ван-дер-Ваальса, обычно называют газом Ван-дер-Ваальса. Однако анализ этого уравнения позволяет выяснить, хотя бы качественно, характерные черты перехода из газообразного состояния в жидкое — частного случая так называемых фазовых переходов или фазовых превращений.

Переход из одного агрегатного состояния (твёрдое, жидкое, газообразное) в другое — наиболее известный вид фазовых превращений. Вообще же любые отличимые по физическим параметрам состояния вещества называются фазами и взаимные переходы между фазами — фазовыми переходами. Примером фазовых переходов могут служить изменения кристаллической структуры твёрдых тел.

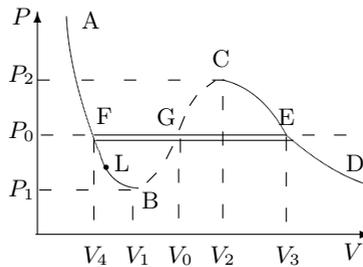


Рис. 15

1°. Изотерма «реального газа». Правило Максвелла. Обратимся к типичной волнообразной изотерме Ван-дер-Ваальса ($ABCD$ на рис. 15). В диапазоне давлений от P_1 до P_2 каждому значению давления отвечают три возможных значения объема. Если верить уравнению Ван-дер-Ваальса, при уменьшении объема давление сначала должно повышаться, затем в некотором диапазоне объемов — от V_1 до V_2 — понижаться, а затем вновь расти. Реально такой процесс невозможен, так как вещество должно пройти участок изотермы CB , на котором производная $(\partial P/\partial V)_T$ положительна, в это соответствует абсолютно неустойчивым состояниям.

Теперь сравним допустимые состояния — участки AB и CD . Левая ветвь — участок AB — отличается при равных давлениях меньшим

объёмом и заметно более слабой его зависимостью от давления. Соотношения между свойствами вещества на участках AB и CD отвечают соотношению между характеристиками жидкости и газа. Отметим, что, если часть изотермы CD хорошо описывает поведение газа, поведение жидкости лишь качественно соответствует ходу участка AB . Во-первых, асимптотой изотермы Ван-дер-Ваальса является прямая, на которой объём равен четверённому объёму молекул. В жидкости молекулы расположены вплотную друг к другу и могут занимать до 74% от объёма сосуда. Во-вторых, сжимаемость жидкости, именно в силу весьма тесного расположения молекул, очень мала. Если считать, что участок CD изображён с соблюдением масштаба, для любого реального вещества участок AB должен выглядеть практически вертикальной прямой при значении $V = 0,338b$.

Не забывая об этих оговорках, тем не менее проанализируем переход вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса («газа Ван-дер-Ваальса»), из газообразного состояния в жидкое. Этот переход не может осуществиться по кривой Ван-дер-Ваальса: мы уже отмечали, что участок CB представляет неустойчивые состояния. Газ должен «перескочить» с DC на BA , минуя состояния, отвечающие CB . Мы знаем, что, если сжимать газ при постоянной температуре, начиная с некоторого объёма давление перестаёт повышаться, газ конденсируется при постоянном давлении, пока весь он не перейдёт в жидкость. То есть, начиная с некоторой точки E , линия, описывающая процесс перехода газа в жидкость, должна представлять собой горизонтальную прямую EF . И лишь по достижении точки F , лежащей на участке AB , вещество, превратившись в жидкость, вновь может подчиняться уравнению Ван-дер-Ваальса.

Положение прямой EF можно определить из следующих соображений. Проведём с веществом, подчиняющимся уравнению Ван-дер-Ваальса (это можно сделать, в силу сказанного выше, только мысленно), цикл, в котором переход от E к F будет происходить по кривой $ECCBFF$, а обратный переход — по прямой FGE . Работа цикла равна разности площадей $FGBF$ (этот участок проходит по часовой стрелке, и работа положительна) и $GECCG$ (а этот участок обходится против часовой стрелки — работа отрицательна). Но во время всего цикла температура рабочего вещества неизменна. Мы знаем, что КПД, а значит, и работа при $\Delta T = 0$ должны быть равны нулю. То есть площади $FGBE$ и $GECCG$ должны быть равны. Это условие называется правилом Максвелла.

Тот же результат можно получить, рассматривая поведение потен-

циала Гиббса и используя в качестве критерия равновесия условие его минимума. При давлениях, меньших, чем P_0 , потенциал газа меньше, устойчиво газообразное состояние; если давление превышает P_0 , устойчивой оказывается жидкость.

На прямой EF молярные потенциалы газа и жидкости равны, обе фазы одинаково устойчивы, и лишь объём, приходящийся на долю вещества, определяет, в каком оно окажется состоянии: будет это газ, жидкость или две фазы будут сосуществовать. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое и наоборот при этом условии не изменяет суммарного значения потенциала Φ , как это и должно быть в условиях равновесия при постоянных температуре и давлении. Часто вместо молярного или удельного потенциала Гиббса вводят его величину, взятую в расчёте на одну молекулу. Эта величина имеет специальное название: *химический потенциал* $\mu = \Phi/N$, где Φ — потенциал Гиббса всей системы, а N — полное число частиц в системе.

Изотерма, состоящая из участков теоретической кривой Ван-дер-Ваальса AF и EB и прямой FE , носит название *изотермы реального газа*. Она, конечно, ближе к реальной изотерме. Но название, данное ей, все же довольно условно: во-первых, она описывает поведение вещества не только в газообразном, но и в жидком состоянии, во-вторых, поведение жидкости она описывает только весьма приближённо.

2° Теплота перехода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. При равновесии двух фаз их потенциалы Гиббса (в расчёте на одинаковое количество вещества) равны. Но плотности фаз, их удельные или молярные объёмы практически всегда различны. Потому все остальные потенциалы — энтропия, внутренняя энергия и т.п. — также различны. Если некоторое количество вещества переходит из одной фазы в другую, изменяется суммарная внутренняя энергия системы, совершается работа, значит, к системе надо подводить тепло.

Если переход осуществляется при постоянной температуре, то и давление в ходе процесса не меняется. Но это означает, что количество подведённой теплоты определяется разностью энтальпий вещества в двух фазовых состояниях, между которыми происходит переход. Итак, теплота перехода «лямбда» $\Lambda = \Delta I$.

Предположим, внешнее давление изменилось. Тогда, по-видимому, изменится и температура фазового перехода. Потенциалы Гиббса двух фаз в новых условиях по-прежнему должны быть равны, то есть должны быть равными их изменения:

$$d\Phi_1 = -S_1 dT + V_1 dP = d\Phi_2 = -S_2 dT + V_2 dP.$$

Но $(S_2 - S_1)T = \Delta I = \Lambda$. Для связи давления и температуры на кривой фазового перехода получаем дифференциальное соотношение:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Lambda}{T\Delta V}, \quad (4.15)$$

называемое уравнением Клапейрона—Клаузиуса.

При переходе из твёрдого состояния в жидкое объём меняется мало, производная dP/dT велика, температура перехода очень слабо зависит от давления. Если же мы рассматриваем переход конденсированной фазы (жидкости или твёрдого тела) в газообразное состояние, можно сделать некоторые упрощения. Во-первых, пренебрежём объёмом конденсированной фазы — он обычно мал по сравнению с объёмом того же количества вещества в газообразном состоянии. Во-вторых, объём паров будем рассчитывать по уравнению идеального газа. Тогда уравнения кривой испарения (перехода из жидкого состояния в газообразное) и кривой возгонки (из твёрдого в газ) можно записать так:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Lambda}{TV_r} = \frac{\Lambda P}{RT^2}. \quad (4.16)$$

Наконец, если нас интересует изменение давления насыщенных паров при изменении температуры в небольшом диапазоне, можно считать постоянной теплоту перехода. Тогда уравнение (4.16) интегрируется:

$$P = P_0 e^{\Lambda(1/T_0 - 1/T)/R}.$$

В общем случае, конечно, теплота перехода зависит от температуры. Так как $\Lambda = \Delta I$, получаем

$$\frac{d\Lambda}{dT} = C_{P2} - C_{P1}.$$

3º Фазовая диаграмма. Проведём на плоскости PT кривую испарения (она же, конечно, служит кривой конденсации пара в жидкость), кривую возгонки (и осаждения из газообразного состояния в твёрдое), кривую плавления (и затвердевания жидкости). Вся плоскость окажется разделённой на три области, соответствующие трём агрегатным состояниям вещества. Подобная картинка называется фазовой диаграммой.

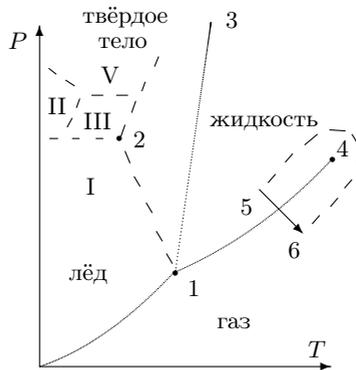


Рис. 16

Типичный пример фазовой диаграммы приведён на рис. 16 (сплошные кривые). Отметим, что все три кривые имеют положительный наклон ($dP/dT > 0$). Действительно, переход к более высокотемпературной фазе, требующий подвода тепла ($S_2 - S_1 > 0$), сопровождается обычно и увеличением объёма ($V_2 - V_1 > 0$). Конечно, кривая плавления идёт гораздо круче двух остальных. Если считать, что кривые возгонки и испарения изображены примерно в масштабе, то наклон кривой плавления ещё преувеличен — она должна выглядеть практически вертикальной прямой. Что касается возгонки и испарения, то правило $dP/dT > 0$ не знает исключений. С кривой плавления дело обстоит сложнее.

Лёд плавает в воде: плотность высокотемпературной жидкой фазы выше ($\Delta V < 0$). Поэтому от тройной точки (точка 1, где в равновесии могут находиться вода, плавающий в ней лёд и насыщенные водяные пары) кривая плавления идёт с отрицательным наклоном — участок 1–2⁶. Затем кривая приобретает «нормальный» наклон. Но это связано ещё с одним фазовым переходом: если давление превышает 2200 атм ($2,2 \cdot 10^8$ Па), вода при затвердевании переходит не в обычный лёд, так называемый лёд I, а в иную его модификацию — лёд III.

Превращения льда и других твёрдых веществ из одной модификации в другую также является фазовыми переходами. Однако при таких переходах, когда меняется структура кристаллической решётки, термодинамические потенциалы (U , F , I) часто не терпят разрыва. Скачком меняются лишь их производные — теплоёмкость, сжимаемость. Такие переходы носят название фазовых переходов второго рода в отличие от

⁶Подобную аномалию имеют также висмут, галлий, некоторые сорта чугуна.

обычных переходов первого рода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса, естественно, к этим переходам неприменимо, поведение кривых раздела фаз может быть самым разнообразным. Некоторые примеры таких кривых для взаимопревращений различных типов льда приведены на рис. 16 пунктиром.

Фазовыми переходами второго рода являются также превращения жидкого гелия, обладающего вязкостью, в сверхтекучий, переходы проводников в сверхпроводящее состояние и некоторые другие.

Отметим ещё одно важное различие между кривыми плавления и кипения. Если кривая плавления 1–3, так сказать, не кончается, то кривая кипения 1–4 имеет вполне определённую «конечную точку» 3 — это уже знакомая нам по газу Ван-дер-Ваальса критическая точка. На изотермах выше критической (кривая BB' на рис. 13) нет участка с $(\partial P/\partial V)_T > 0$. Эти изотермы идут монотонно, при температурах выше критической не бывает фазового перехода. Но это означает, что из жидкого в газообразное состояние вещество можно перевести, минуя кривую кипения. Так, из состояния 5 в состояние 6 (рис. 16) вещество можно перевести как по прямой, когда в некоторой точке происходит фазовое превращение, так и по пунктирной кривой, когда состояние меняется непрерывным образом.

Можно сказать, что различие между газом и жидкостью скорее количественное — оба состояния соответствуют хаотическому, случайному расположению молекул, хотя плотности фаз при одних и тех же условиях могут отличаться значительно. Если жидкость и пар находятся в равновесии, а условия далеки от критических, плотность жидкости обычно превышает плотность паров в сотни и тысячи раз.

Строение же кристалла отличается от строения жидкости качественно, принципиально: кристалл обладает определённой симметрией, в расположении молекул (атомов, ионов) существует, что называется, дальний порядок.

§ 13. Термодинамика поверхностного натяжения

Молекулы поверхностного слоя жидкости находятся в особом состоянии. Они не со всех сторон окружены другими молекулами; равнодействующая сил притяжения, действующих со стороны других молекул, втягивает поверхностные молекулы внутрь жидкости; молекулы поверхностного слоя обладают, таким образом, некоторой избыточной энергией.

Основной величиной, характеризующей это явление, служит коэффициент поверхностного натяжения или просто поверхностное натя-

жение σ . Обычно опыты по демонстрации поверхностного натяжения ставят на мыльных плёнках. Пусть на рамку (рис. 17), одна сторона которой подвижна, натянута такая плёнка. Так как системе энергетически выгодно сократить поверхность, для удержания подвижной стороны рамки в равновесии к ней надо приложить некоторую силу. Величина этой силы в расчёте на единицу длины и будет коэффициентом поверхностного натяжения. Надо, правда, учесть, что плёнка имеет две поверхности, сила f уравнивает силу поверхностного натяжения, действующую на длине, равной удвоенной длине стороны AB .

Разберем некоторые термодинамические характеристики поверхности. Чтобы квазистатически увеличить поверхность Π , надо совершить некоторую работу $\delta A' = \sigma d\Pi$.

Поверхностное натяжение зависит от температуры, но если изменение поверхности происходит при постоянной температуре, то работа системы равна убыли её свободной энергии:

$$\delta A = -\delta A' = -\sigma d\Pi = -dF_T.$$

То есть $\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Pi}\right)_T$ — свободная энергия единицы поверхности. Полный дифференциал свободной энергии поверхности есть $dF = -SdT + \sigma d\Pi$. Внутренняя энергия поверхности $U = F + TS$, но⁷ $S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\Pi = -\frac{d\sigma}{dT}\Pi$ и мы имеем

$$U = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)\Pi.$$

Отметим, что $U > F$, так как $d\sigma/dT$ всегда отрицательна. Это ясно, в частности, из того, что при подходе к критической точке, когда различие между газом и жидкостью сходит на нет, поверхностное натяжение должно исчезнуть.

Теперь мы можем ещё определить теплоту образования единицы поверхности:

$$q = \frac{\delta Q}{d\Pi} = \frac{dU + \delta A}{d\Pi} = -T\frac{d\sigma}{dT}.$$

1° Зависимость давления насыщенных паров от кривизны поверхности. Поверхностное натяжение изменяет давление в жидкости

⁷Мы здесь записываем полную производную, так как σ не зависит от величины поверхности.

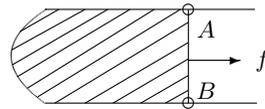


Рис. 17

под искривлённой поверхностью. Из условий механического равновесия нетрудно подсчитать, что в капле жидкости радиуса r давление превышает внешнее на величину $\Delta P_{\text{ж}} = 2\sigma/r$. При фиксированной температуре это приведёт к изменению потенциала Гиббса на величину $\Delta\Phi = V_{\text{ж}}\Delta P_{\text{ж}}$. Так как при равновесии потенциалы Φ двух фаз должны быть равны, изменится и давление насыщенных паров $\Delta P_{\text{н}} = \Delta\Phi/V_{\text{н}}$. Заменяя отношение мольных объёмов обратным отношением плотностей и применяя к парам уравнение идеального газа, для относительного изменения давления паров получим

$$\frac{\Delta P_{\text{н}}}{P_{\text{н}}} = \frac{\mu}{RT\rho_{\text{ж}}} \cdot \frac{2\sigma}{r}. \quad (4.17)$$

Это же соотношение можно получить, подсчитав давление над поверхностью жидкости в капилляре.

В силу значительного различия плотностей пара и жидкости эффект невелик. Так, для типичных размеров капель тумана в полмикрона ($5 \cdot 10^{-7}$ м) повышение давления насыщенных паров составляет всего 0,2%. Тем не менее в некоторых условиях это явление может играть существенную роль.

Для получения более точной формулы надо учесть, что давление в жидкости определяется как дополнительным давлением $P_{\text{д}}$ (например, равным $2\sigma/r$), так и давлением паров. Поэтому в дифференциальной форме следует писать $V_{\text{ж}}(dP_{\text{д}} + dP_{\text{н}}) = V_{\text{н}}dP_{\text{н}}$ или $dP_{\text{н}} = V_{\text{ж}}dP_{\text{д}}/(V_{\text{н}} - V_{\text{ж}})$. При выводе формулы (4.17) мы, во-первых, пренебрегли $V_{\text{ж}}$ в знаменателе и, во-вторых, заранее считая $\Delta P_{\text{н}}$ малым, перешли от дифференциалов к конечным разностям.

2° Метастабильные состояния. Обратимся вновь к изотерме газа Ван-дер-Ваальса (рис. 15). Участок BC отвечает физически нереализуемым состояниям. Равновесный фазовый переход осуществляется по прямой FE . Но ветви FB и CE , так сказать, имеют право на существование. Соответствующие состояния действительно наблюдаются. Это перегретая жидкость (FB) и переохлаждённый пар (CE).

Рассмотрим несколько подробнее состояние жидкости, изображаемое точкой L . Это относительно неустойчивое состояние (с равным правом его можно назвать и относительно устойчивым).

Предположим, при давлении, превышающем P_0 , мы нагрели жидкость до температуры, отвечающей рассматриваемой изотерме. Если теперь понижать давление, где-то возле точки F жидкость начнёт кипеть. Однако, если жидкость тщательно очищена, она может не закипеть почти до самой точки B . Основную роль тут играет только что

разобранный нами эффект влияния кривизны поверхности на давление насыщенных паров.

Фазовый переход начинается с образования зародышей новой, прежде отсутствовавшей фазы. Если зародыш пара образуется на неровности посуды или на лежащей в сосуде песчинке, радиус пузырька с самого начала может быть достаточно велик, давление насыщенных паров в таком пузырьке практически не отличается от давления над плоской поверхностью. Жидкость лишь чуть-чуть может проскочить точку F . В чистой посуде с гладкими стенками образующиеся пузырьки вначале имеют очень маленький радиус. Поверхность жидкости вокруг пузырька вогнута, радиусу кривизны следует приписать отрицательное значение, давление насыщенных паров в этом случае понижается. Внешнее давление просто схлопывает такой пузырёк, не давая ему достигнуть заметных размеров.

Роль инициатора кипения может сыграть и растворенный в воде воздух. При повышении температуры растворимость газов в жидкостях падает. Всплывают в жидкости, то есть образуют эффект кипения, пузырьки воздуха, конечно, вместе с испарившейся в них водой.

Особенно часто метастабильные состояния встречаются в твёрдом агрегатном состоянии. Так, алмаз при нормальных условиях — метастабильная, неравновесная фаза кристаллического углерода. Равновесной фазой является графит. Но в кристалле, тем более таком жёстком, как алмаз, атомы прикованы к своим местам, и все процессы вообще идут несравненно медленнее, чем в жидком или тем более газообразном состоянии. К тому же в хорошем кристалле алмаза нет зародышей графита. Поэтому веками известные алмазы не превращаются в графит. А существуют они с момента своего возникновения в глубине земной коры миллионы, если не миллиарды лет. Но если распатать кристаллическую решётку, как следует нагрев алмаз (конечно, «надо» это делать без доступа воздуха, иначе он просто сгорит), то фазовый переход произойдёт, и вместо замечательного своей красотой бриллианта мы получим невзрачную кучку графитового порошка.

Чтобы не кончать на такой печальной ноте, напомним, что в 1990 году открыта фактически ещё одна, весьма устойчивая, отличающаяся разнообразием конкретных форм, фаза углерода — фуллерены (*buckyballs*, *buckytubes*), а несколько позже и фуллериты — кристаллы, состоящие из фуллеренов. Но до сих пор не вполне ясно, в каких условиях следует считать эти разновидности углерода равновесными.

Отметим ещё один интересный пример метастабильных состояний. Как выяснилось при анализе поведения изотерм Ван-дер-Ваальса (§ 11,

2°), некоторые из них заходят в область отрицательных давлений. Это состояния, конечно, метастабильные. Прямая равновесного фазового перехода должна лежать выше значения $V = 0$, так как она обязана попасть на правую ветвь изотермы, а последняя вся лежит в этой области. Жидкость в таких состояниях находится в растянутом состоянии, что не удивительно для твёрдого тела, а в данном случае кажется необычным. Наблюдать такой эффект можно, если в жидкость опустить достаточно узкий капилляр из смачиваемого этой жидкостью вещества. Если $2\sigma/r$ превысит давление насыщенных паров P_n (предполагается, что других газов нет), давление в столбике жидкости, поднявшейся внутри капилляра, может быть отрицательным.

★ ★ ★

На этом мы заканчиваем обзор основ феноменологической термодинамики.

Наблюдения над природными явлениями, качественный анализ работы первых тепловых двигателей, построенных на основе чисто эмпирических соображений, позволили сформировать систему понятий теории теплоты.

Последующий количественный анализ результатов, в том числе полученных в специально поставленных экспериментах, дал возможность свести основные результаты к нескольким постулатам, из которых основные — законы природы: первое и второе начала термодинамики.

ГЛАВА V

Статистические распределения

Статистика знает всё.

И. Ильф, Е. Петров

Макроскопические параметры системы определяются средними значениями параметров микроскопических подсистем. Мы это видели в § 3 на примере связи давления и температуры идеального газа со средней энергией его молекул.

Конечно, не у всех молекул энергия равна как раз средней или даже близка к ней; не все молекулы движутся в одном направлении или в шести произвольно избранных направлениях, как мы полагали в том же § 3. Какая часть молекул имеет скорость в том или ином диапазоне значений, какая часть из них движется в том или ином направлении, сколько молекул находится в выбранной части сосуда — все эти вопросы относятся к статистической физике. Статистическая физика, часто называемая просто статистикой, поясняет происхождение и уточняет законы термодинамики, указывает пределы применимости этих законов.

Знакомству с элементами этого раздела физики посвящены настоящая и следующая главы нашей книжки.

§ 14. Распределение Больцмана

Условием равновесия является равенство температур и давлений во всех частях рассматриваемой системы, например, во всех частях сосуда, занимаемого газом. Однако это верно лишь в отсутствие внешних полей. В поле тяжести, к примеру, нижние слои газа должны поддерживать верхние; очевидно, давление с ростом высоты должно падать — возникает распределение давления в газе. Это распределение можно описать на макроскопическом уровне.

1° Барометрическая формула. Из гидростатических соображений дифференциальная зависимость давления от высоты может быть записана в следующем виде:

$$dP = -\rho g dh = -\frac{\mu P}{RT} g dh.$$

Если g и T считать постоянными, нетрудно провести интегрирование, и мы получим

$$P = P_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}},$$

где P_0 — давление на уровне, для которого мы приняли $h = 0$.

Это выражение, называемое барометрической формулой, показывает распределение давления в изотермической атмосфере [Д5].

При постоянной температуре давление пропорционально концентрации молекул. Учитывая это обстоятельство, преобразуем барометрическую формулу в зависимость концентрации молекул n от потенциальной энергии одной молекулы $u = mgh$

$$n = n_0 e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (5.1)$$

где n_0 — концентрация на высоте $h = 0$.

2° Вероятностная трактовка барометрической формулы. Распределение Больцмана. Хотя мы получили распределение молекул в поле тяжести, ясно, что аналогичное распределение должно возникнуть в произвольном потенциальном силовом поле. Если вместо mg на молекулу действует некая сила f , а противостоять ей может лишь изменяющееся вдоль направления действия силы давление, при переходе к макроскопическому описанию мы должны принять, что $dP = -fndh$, и после очевидной процедуры неизбежно вернёмся к выражению (5.1).

А теперь рассмотрим эту формулу с несколько иной точки зрения. В цилиндрическом сосуде высоты H находится газ. Выберем наугад, случайно одну из молекул этого газа. Какая у неё будет потенциальная энергия? Конечно, возможно любое значение от нуля до mgH . Но вероятности того, что молекула имеет то или иное значение энергии, неодинаковы. Молекул с малой энергией побольше, и если мы действительно случайно выбираем конкретную молекулу, нам с большей вероятностью попадется именно такая молекула. Вероятность $w(u)$ того, что первая попавшаяся молекула имеет энергию u тем меньше, чем больше значение u . Интуитивно очевидно, что вероятности связаны с энергией соотношением

$$w(u_2) = w(u_1) e^{-\frac{u_2 - u_1}{kT}}, \quad (5.2)$$

которое называется распределением Больцмана. В частности, для того чтобы четче, строже расшифровать смысл формулы (5.2), вспомним некоторые положения теории вероятностей.

§ 15. Элементарные сведения из теории вероятностей

Однотипные испытания, т. е. события, с точки зрения доступной нам информации неотличимые друг от друга, могут иметь по случайным причинам, по неуловимым для нас обстоятельствам различный исход [Д6]. Если на N испытаний приходится N_i событий с i -м исходом, отношение $w_i = N_i/N$ называется *вероятностью i -го исхода*.

Говоря строже, если при бесконечном увеличении N отношение N_i/N стремится к определённом пределу w , то этот предел называется *соответствующей вероятностью*. Подобного рода уточнения надо всё время иметь в виду.

Если рассмотреть традиционный пример бросания игральной кости, вероятность выпадения какой-либо грани, например, шестёрки, определяется относительной частотой именно такого исхода бросания. Если кость «нормальная», шестёрка должна выпадать с частотой, равной $1/6$, т. е. $w(6) = 1/6$. Это частный случай общего соотношения для равновероятных исходов: если число таких исходов равно M , то вероятность каждого из них равна $w_i = 1/M$.

Нас может интересовать вероятность того, что осуществляется хотя бы какой-либо один из нескольких интересующих нас исходов. Например, для выигрыша нам необходимо, чтобы выпала пятерка или шестёрка. Вероятность события «5 или 6» равна сумме вероятностей этих двух событий: $w(5 \text{ или } 6) = w(5) + w(6)$, общее $w(i \text{ или } j) = w_i + w_j$, если события i и j несовместимы. Действительно, если выпала шестёрка, то это означает, что пятерка не выпала и наоборот. А вот, например, если завтра с вероятностью 50% будет дождь и с той же вероятностью — град, это не означает, что вероятность дождя или града — стопроцентная. Возможен и такой расклад: по 25% вероятности приходится на дождь без града, на град без дождя, на дождь с градом и на погоду без осадков. Т.е., действительно, теорема сложения справедлива только для несовместимых событий.

Для независимых событий i и ξ справедлива теорема умножения вероятностей: $W(i \text{ и } \xi) = w_i w_\xi$. Например, вероятность того, что при бросании двух костей на одной из них выпадет шестёрка, а на другой тройка, равна произведению соответствующих вероятностей $w(6 \text{ и } 3) = w(6)w(3)$.

Заметим, что точно такой же будет вероятность выпадения тройки и шестёрки при двух последовательных бросаниях одной и той же кости. Это совпадение является отражением эргодичности. Важнейшее для наших надобностей свойство эргодических систем можно сформулировать следующим образом: среднее по времени равно среднему по ансамблю. Поясним это выражение на примере, более относящемся к термодинамике, чем бросание игральные костей.

Произведём две серии опытов:

1. Выберем в сосуде с газом какую-нибудь молекулу и будем регулярно определять её состояние — положение, величину и направление скорости; произведём много (лучше всего — бесконечное число) таких измерений.

2. Возьмём очень много (лучше бесконечное число) молекул в том же макроскопическом состоянии (при тех же давлении и температуре), что и газ в первой серии опытов. Определим состояние молекул.

Так вот, средние по времени характеристики одной молекулы в первом опыте должны совпасть со средними характеристиками по ансамблю молекул во втором.

Например, если избранная молекула в 49% измерений находилась в верхней половине сосуда, то во втором опыте «наверху» должны находиться 49% молекул (конечно, предполагается, что высота сосудов одинаковая, влияние силы тяжести, которое приводит к меньшей заселённости верхней части сосуда, одинаково). Если среднее значение скорости молекулы в первом опыте — 500 м/с, то таким же будет среднее значение скоростей молекул во втором опыте. Но этого мало. Если, например, мы интересуемся вопросом, какова вероятность того, что молекула имеет скорость в диапазоне от 500 до 505 м/с, мы тоже в обоих случаях должны получить одну и ту же величину — 0,83%. Такая доля измерений даст соответствующие значения скорости отдельной молекулы, такая же доля молекул из ансамбля, взятого во втором опыте, будет иметь значения скорости в этих пределах.

В действительности, кроме большого числа измерений, необходимо ещё произвести их в течение достаточно продолжительного времени. Так, при определении средней скорости молекулы мы должны провести эти измерения за время, значительно превышающее время между её соударениями с другими молекулами. Очевидно, если нам удастся много раз измерить скорость в промежутке между двумя последовательными её соударениями с другими молекулами, мы получим то случайное значение, которое получилось в результате последнего перед серией измерений соударения, и оно может весьма значительно отли-

чаться от среднего значения скоростей ансамбля молекул. Тем более это замечание относится к определению среднего положения молекулы. Гарантировать, что она в 49 процентах измерений будет обнаружена наверху, а в 51 — внизу, мы можем лишь в том случае, если молекула за время измерений много раз успеет переместиться из нижней части сосуда в верхнюю и наоборот.

1° Непрерывные распределения. Плотность вероятности. Состояние молекулы, если рассматривать только поступательное движение, описывается значениями координат x, y, z и составляющих скорости v_x, v_y, v_z . Однако мы не говорили о вероятности того, что молекула имеет определённые значения координат и скорости, а лишь о вероятности нахождения молекулы в данной части сосуда и обладания ею скоростью в данном диапазоне. Действительно, если в любом, сколь угодно малом диапазоне значений параметров, в любом, сколь угодно малом диапазоне состояний имеется бесконечное число возможных состояний, заселённость каждого состояния, вероятность нахождения молекулы в каком-либо конкретном состоянии, очевидно, должна быть равна нулю.

Строже говоря, для нулевой заселённости каждого состояния надо, чтобы число состояний в любом, сколь угодно малом (но конечном) диапазоне параметров имело мощность континуума. При бесконечном, но счетном числе такого положения может не возникнуть. К примеру, пронумеруем все состояния в порядке убывания заселённости. Если заселённость убывает, как $1/2^N$ или быстрее, вероятность пребывания в каждом состоянии остаётся конечной.

В подобных случаях вводится понятие плотности вероятности $f(\xi)$ как предела отношения вероятности нахождения в данном диапазоне изменений параметра к величине этого диапазона при условии стремления диапазона к нулю:

$$f(\xi) = \lim_{\Delta\xi \rightarrow 0} \left[\frac{\omega[\xi \div (\xi + \Delta\xi)]}{\Delta\xi} \right]. \quad (5.3)$$

Для плотности вероятности, или, как её называют в статистической физике, для функции распределения [Д 7] справедливы теоремы сложения и умножения. Если значения некоторого параметра ξ в диапазоне от ξ_1 до $\xi_1 + \Delta\xi_1$ несовместимы со значениями от ξ_2 до $\xi_2 + \Delta\xi_2$, то вероятность нахождения этого параметра в первом или во втором диапазоне равна сумме соответствующих вероятностей: $w\{\xi_1 \div (\xi_1 + \Delta\xi_1)\}$, или $[\xi_2 \div (\xi_2 + \Delta\xi_2)]\} = f(\xi_1)\Delta\xi_1 + f(\xi_2)\Delta\xi_2$.

Если же вероятности тех или иных значений параметров ξ и η независимы, то справедлива теорема умножения: $w\{[\xi \div (\xi + \Delta\xi)]$ и одновременно $[\eta \div (\eta + \Delta\eta)]\} = w(\xi)\Delta\xi \cdot w(\eta)\Delta\eta$ или просто $F(\xi, \eta) = f(\xi) \cdot \varphi(\eta)$, где F, f, φ — соответствующие распределения, т. е.

$$F(\xi, \eta) = \lim_{\Delta\xi \rightarrow 0, \Delta\eta \rightarrow 0} \left[\frac{w\{[\xi \div (\xi + D\xi)] \text{ и } [\eta \div (\eta + \Delta\eta)]\}}{\Delta\xi\Delta\eta} \right].$$

2° Средние значения и дисперсия. С макроскопической точки зрения не столь интересно, какое именно положение занимает или какое значение скорости имеет та или иная конкретная молекула. Наиболее важными для физики, для термодинамики являются средние значения тех или иных параметров. Так, мы видели, что давление газа определяется средним значением энергии молекул и числом ударов о стенку. Если некоторая величина a может принимать различные значения a_i и на N измерений приходится N_i случаев, когда она принимает i -е значение, среднее значение величины a (мы будем применять два обозначения среднего — \bar{a} или $\langle a \rangle$) по определению равно

$$\bar{a} \equiv \langle a \rangle = \frac{\sum a_i N_i}{N} = \sum a_i w_i.$$

Для непрерывных распределений, очевидно,

$$\bar{a} \equiv \langle a \rangle = \int a(\xi) f(\xi) d\xi,$$

причём в первом случае суммирование, а во втором интегрирование ведётся по всем возможным значениям i и соответственно ξ .

Во многих случаях кроме средней величины интересно также знать, насколько тесно группируются вокруг среднего различные значения величины a , насколько часто встречаются значения, на ту или иную величину отличающиеся от среднего, или, как говорят в таких случаях, насколько острым является распределение величины a . Полное представление об этом даёт, конечно, распределение, но наиболее важной обобщённой характеристикой остроты или, наоборот, размытости распределения служит дисперсия $D_a = \sigma_a^2 = \overline{(\delta a)^2} = \overline{(a_i - \bar{a})^2}$ или квадратный корень из дисперсии, называемый *средним квадратичным отклонением* σ или *среднеквадратичной флуктуацией* (абсолютной); если флуктуацию поделить на среднее значение функции, то мы получим *среднеквадратичную относительную флуктуацию* ε . Заметим, что в тех случаях, когда это не может вызвать путаницы, обе последние

величины называют часто просто *флуктуациями*. Вычисление дисперсии во многих случаях может облегчить следующее соотношение:

$$\overline{(\delta a)^2} = \overline{(a_i - \bar{a})^2} = \overline{a_i^2 - 2a_i\bar{a} + \bar{a}^2} = \overline{a^2} - 2\bar{a}^2 + \bar{a}^2;$$

таким образом:

$$\overline{(\delta a)^2} = \overline{a^2} - \bar{a}^2 \quad (5.4)$$

— дисперсия равна разности между средним квадратом и квадратом среднего. Хотя мы показали справедливость этого соотношения только для дискретного распределения, оно, конечно, верно и для непрерывных распределений.

Из основных соотношений нам осталось отметить условие нормировки. Если мы переберем все возможные значения рассматриваемого параметра, вероятность того, что он примет хотя бы одно из перебранных значений, очевидно, должна обратиться в единицу — какое-то значение параметр примет с достоверностью. То есть $\sum w_i = 1$, если суммирование проведено по всем возможным значениям i , и $\int f(\xi)d\xi = 1$, если интегрирование проведено по всем возможным значениям ξ .

В заключение рассмотрим одно довольно частное, но весьма важное для физики соотношение.

Рассмотрим какую-либо аддитивную функцию параметров состояния. Представляется очевидным, что среднее значение такой функции для коллектива подсистем (например, молекул) равно сумме средних для каждой подсистемы. Если подсистемы равноценны, равноправны, т. е. для каждой из них функция распределения одна и та же, связь между средним значением величины A , характеризующей систему, и средним значением соответствующей величины a , относящейся к одной подсистеме, сводится к выражению $\bar{A} = N\bar{a}$. Так, при среднем значении энергии каждой из N молекул $\bar{\varepsilon}$ средняя энергия системы $\bar{E} = N\bar{\varepsilon}$.

Сложнее вопрос о флуктуациях. Мы ограничимся случаем, когда распределения величины a , относящиеся к различным подсистемам, тождественны, но независимы. Например, вероятность обнаружить любую молекулу в том или ином диапазоне скоростей одна и та же, причём эта вероятность для некоторой конкретной молекулы практически не зависит от того, каковы скорости остальных молекул.

Мыслимо представить себе такой «патологический» случай, когда в системе с фиксированной полной энергией одна из молекул случайно получила скорость, соответствующую всему запасу энергии системы. Тогда, конечно, у всех остальных молекул неизбежно будет обнаружено нулевое значение скорости. Однако, если рассматривать состояния,

не слишком сильно отличающиеся от равновесного (а именно в таких состояниях практически всегда находятся реальные термодинамические системы), для большого числа молекул (вообще подсистем) предположение о статистической независимости скоростей молекул представляется естественным. В соответствии с формулой (5.4) для вычисления дисперсии надо вычислить средний квадрат соответствующей величины:

$$\overline{A^2} = \overline{\left(\sum a_i\right)^2} = \sum_i \overline{a_i^2} + \sum_{i \neq j} \overline{a_i a_j},$$

причём во второй сумме индексы i и j в каждом слагаемом различны. В первой сумме N слагаемых; во второй каждому индексу i соответствует $N - 1$ значение индекса j , т. е. всего этих слагаемых $N(N - 1)$. Учитывая независимость распределений a_i , применим теорему умножения и получим

$$\overline{A^2} = N\overline{a^2} + N(N - 1)\bar{a}^2. \quad (5.5)$$

Следовательно:

$$\overline{(\delta A)^2} = \overline{A^2} - \bar{A}^2 = (N\overline{a^2} + N^2\bar{a}^2 - N\bar{a}^2) - N^2\bar{a}^2 = N(\overline{a^2} - \bar{a}^2) = N\overline{(\delta a)^2}. \quad (5.6)$$

Очевидным образом получаем два важных результата — абсолютные флуктуации растут, как корень квадратный из числа подсистем:

$$\sigma_A = \sqrt{\langle(\delta A)^2\rangle} = \sqrt{N} \sqrt{\langle(\delta a)^2\rangle}, \quad (5.7)$$

относительные флуктуации с той же скоростью убывают:

$$\varepsilon_A = \frac{\sigma_A}{\langle A \rangle} = \frac{\sqrt{\langle(\delta A)^2\rangle}}{\langle A \rangle} = \frac{\sqrt{N} \sqrt{\langle(\delta a)^2\rangle}}{N \langle a \rangle} = \frac{\varepsilon_a}{\sqrt{N}}. \quad (5.8)$$

Забегая вперёд, отметим важное обстоятельство: в тех случаях, когда измерение некоторой величины можно свести к простому пересчёту числа объектов, соответствующие флуктуации сразу можно оценить, как \sqrt{N} . Поясним на нескольких примерах это положение.

1. В некотором объёме в среднем находится N молекул. Флуктуации — \sqrt{N} . То есть мы с заметной вероятностью можем обнаружить в этом объёме число молекул в пределах $N \pm \sqrt{N}$ (это соотношение мы докажем в следующей главе). Например, на каждый кубический сантиметр при нормальных условиях приходится $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул. Выделим некоторый объём в 1 см^3 и пересчитаем молекулы — скорее всего, мы обнаружим там $2,7 \cdot 10^{19} \pm 5,2 \cdot 10^9$ молекул.

2. В цепи течёт ток 1 А. Заряд электрона — $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, следовательно, каждую секунду, например, через амперметр, проходит $6,25 \cdot 10^{18}$ электронов. Если стрелка амперметра может заметно сместиться за одну секунду — говорят, что постоянная времени прибора равна секунде — в различные промежутки времени амперметр будет реагировать на $6,25 \cdot 10^{18} \pm 2,5 \cdot 10^9$ электронов. Относительные флуктуации — $4 \cdot 10^{-10}$. Конечно, никакой реальный прибор не может произвести измерения с точностью в четыре стомиллионных доли процента. Амперметр всё время будет давать одно и то же значение тока.

Однако, если мы измеряем ток $0,1 \text{ мкА} = 10^{-7} \text{ А}$ наносекундным прибором (прибором с постоянной времени 10^{-9} с), за время измерения через прибор пройдёт 625 ± 25 электронов. Показания прибора (только по этой причине — в действительности дело обстоит ещё гораздо хуже) будут нередко отличаться друг от друга на 4%. Это уже вполне заметная величина.

3. Мощность излучения Солнца, приходящая на Землю — солнечная постоянная — равна $1,36 \text{ кВт/м}^2$. Будем измерять эту мощность прибором с постоянной времени 1 с и с чувствительным элементом размера 1 мм^2 (на него, очевидно, будет попадать мощность $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}$). Каковы будут флуктуации этой величины, насколько будут отличаться друг от друга показания нашего прибора в различные промежутки времени?

Средняя энергия «солнечного» фотона — $3,3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Значит, за секунду на наш прибор попадает в среднем примерно $4 \cdot 10^{15}$ фотонов; флуктуации этого числа должны быть порядка $6 \cdot 10^7$ фотонов. Колебания показаний прибора — стомиллионные доли процента.

Читатель, вероятно, заметил определённую некорректность в этом последнем расчёте — ведь флуктуирует не только число фотонов, энергия различных фотонов тоже неодинакова. Попробуем более подробно разобрать подобный, но более нам близкий пример.

4. Давление газа, как мы помним — результат передачи импульса стенке ударяющимися о неё молекулами. На каждый квадратный сантиметр стенки в секунду падает около $3,5 \cdot 10^{23}$ молекул. Возьмём прибор (манометр) с площадью чувствительного элемента примерно $0,03 \text{ мм}^2$ — тогда он будет испытывать 10^{20} ударов в секунду. Если постоянная времени прибора, к примеру, равна $0,01 \text{ с}$, то число ударов за время реакции прибора — $10^{18} \pm 10^9$. Относительные флуктуации числа ударов — 10^{-9} . Надо, однако, ещё учесть флуктуации энергии падающих молекул. Энергии отдельных молекул различаются довольно заметно; можно сказать, что абсолютные флуктуации энергии молекул

порядка самой средней энергии, а значит, относительные флуктуации порядка единицы. Но нам важны флуктуации энергии не отдельных молекул, а коллектива молекул, попавшего на прибор за данный промежуток времени. Энергия — величина аддитивная, энергии отдельных молекул не зависят, как мы договорились, друг от друга. А тогда в соответствии с формулой (5.8) мы немедленно получаем, что относительные флуктуации средней энергии того квинтиллиона молекул, которые попали на прибор в данный момент (для прибора время измерения — момент) — 10^{-9} . Относительные флуктуации давления — примерно $2 \cdot 10^9$. Мы видим, что наша оценка изменилась не принципиально.

Продемонстрировав на таких, физически достаточно непохожих, примерах универсальность формулы \sqrt{N} , мы должны в то же время подчеркнуть её во многих случаях оценочный характер. Однако очень часто ошибка даже в несколько раз может не играть роли. Если мы получили в качестве оценки величину флуктуаций в несколько процентов, то, вероятно, стоит провести более тщательный расчёт. Но если, как в последнем примере, оценка даёт величину флуктуаций в миллиардные доли от средней величины, ясно, что с практической точки зрения это пренебрежимо малая величина, представляющая только, так сказать, академический интерес, и уточнять эту цифру нет особого смысла.

★ ★ ★

Содержание настоящего параграфа ни в коем случае не может считаться хотя бы самым элементарным изложением основ теории вероятностей. Это лишь комментированная сводка некоторых формул, необходимых нам в дальнейшем изложении. Математическая строгость, корректность зачастую умышленно были принесены в жертву лаконичности. Некоторые оговорки уже сделаны, другие будут сделаны в дальнейшем. Это всё, однако, не снимает потребности в последовательном ознакомлении с теорией вероятностей в рамках соответствующего математического курса.

§ 16. Микро- и макросостояния системы. Наиболее вероятное распределение

Термин «состояние» используется как применительно к отдельной подсистеме, так и в отношении системы в целом. При этом он имеет существенно различный смысл.

Рассмотрим в качестве системы некоторую порцию идеального газа, подсистемами которого являются отдельные молекулы. Состояние молекулы — положение и скорость. Состояние газа — температура, давление, занимаемый данной порцией газа объём.

Основная задача статистической физики — определение состояний подсистем и через них состояния системы в целом. И вот тут возникает необходимость уточнения понятия «состояние системы». Определим состояние каждой подсистемы, т. е. узнаем положения и скорости всех молекул. Это уже полное описание системы. Таким способом мы бы задали микросостояние системы. Но положение и скорость каждой отдельной молекулы мы можем узнать только с какой-то погрешностью. Квантовая механика вообще запрещает одновременное точное измерение положения и скорости, независимо от того, какие приборы у нас имеются и даже независимо от того, какие приборы будут сконструированы в будущем. К вопросу о том, что есть состояние подсистемы, в особенности, если она является микросистемой (молекула, атом, электрон), мы ещё вернёмся.

А сейчас договоримся о следующем. Разобьём весь доступный рассматриваемой порции газа объём на маленькие объёмчики и все возможные значения каждой составляющей скорости на маленькие диапазоны. Если молекула находится в положении с координатами от x_i до $x_i + \Delta x_i$, от y_i до $y_i + \Delta y_i$, от z_i до $z_i + \Delta z_i$, а её скорость имеет составляющие от v_{xi} до $v_{xi} + \Delta v_{xi}$, от v_{yi} до $v_{yi} + \Delta v_{yi}$, от v_{zi} до $v_{zi} + \Delta v_{zi}$, мы будем считать её состояние вполне определённым. Отметим: если хотя бы один из параметров изменился (например, v_y оказалась в диапазоне от v_{yj} до $v_{yj} + \Delta v_{yj}$, а координаты и две другие составляющие скорости остались в прежних пределах), состояние молекулы изменилось, молекула переместилась в иную ячейку.

Исчерпывающее описание микросостояния системы теперь сводится к перечислению такого типа: молекула A находится в ячейке 1, молекулы B и C — в ячейке 2, молекулы D , E , F — в ячейке 3 и т.д.

Макросостояние (объём, температура, давление) не зависит от того, какие именно молекулы находятся в той или иной ячейке. Оно однозначно определяется распределением молекул по ячейкам: сколько молекул находится в той или иной ячейке.

Итак, мы познакомились с основными понятиями статистической физики. Перечислим их ещё раз.

а) С о с т о я н и е п о д с и с т е м ы. В частности, для молекулы должны быть известны с некоторой точностью её положение и скорость, то есть известно, в какой ячейке находится молекула.

б) М и к р о с о с т о я н и е с и с т е м ы. Известны состояния всех подсистем (молекул): молекула A — в ячейке 1, молекула B — тоже в ячейке 1, молекула C — в ячейке 2, молекулы D , E и F — в ячейке 4 (допустим, в ячейке 3 молекул нет) и т.д.

в) Р а с п р е д е л е н и е. В ячейке 1 — две молекулы, в ячейке 2 — одна, в ячейке 3 — ни одной, в ячейке 4 — три молекулы и т.д.

г) М а к р о с о с т о я н и е. В простейшем случае (равновесие) — известны температура, давление и занимаемый системой объём.

Если равновесия нет, возможно, в разных частях системы значения P и T не одинаковы. В таком случае макросостояние можно описать, задав поле температуры и давления: значения параметров как функции координат и, возможно, времени.

Макросостояния — предмет термодинамики. И термодинамика, как мы помним, утверждает, что попавшая в равновесное состояние система при неизменных внешних условиях будет вечно находиться в одном и том же, именно этом равновесном состоянии. Что же говорит о состояниях системы статистика?

Исходные положения статистики можно свести к трём постулатам. Как обычно, эти постулаты являются результатом обобщения громадного массива данных, а основание для уверенности в их справедливости — совпадение с опытом выводов, полученных на основе этих постулатов.

И вот уже первый постулат статистической физики, утверждающий, что все состояния равновероятны(!?), входит, кажется, в кричащее противоречие с общим началом термодинамики.

Беглый разговор о флуктуациях (в конце предыдущего параграфа) уже наводит на мысль, что термодинамика не во всем права. Но сейчас, отложив более подробный разговор о взаимоотношениях термодинамики и статистики до следующей главы, мы сформулируем первый постулат статистики более корректно:

Все доступные МИКРОсостояния системы равновероятны.

Эти уточнения — доступные микросостояния — позволяют надеяться, что противоречия между термодинамикой и статистикой не так глубоки.

Второй постулат статистики гласит:

Равновесию соответствует наиболее вероятное распределение подсистем по состояниям.

Кажется, второй постулат прямо противоречит первому. Чтобы выяснить, что противоречия нет, рассмотрим предельно упрощённый при-

мер. Сравним два распределения:

- а) все подсистемы находятся в состоянии 1,
- б) одна подсистема находится в некотором состоянии 2, а остальные — в том же состоянии 1.

Вариант а) можно осуществить, очевидно, единственным способом. В случае б) в выделенное состояние 2 можно поместить любую из имеющихся подсистем. Этот вариант может быть осуществлен N способами (N — число подсистем в системе). Иными словами, варианту а) соответствует одно микросостояние, а варианту б) — N микросостояний системы. Поскольку, в силу первого постулата, все микросостояния равновероятны, распределение б) в N раз более вероятно, чем распределение а).

Наконец, третий постулат касается состояний отдельных подсистем (не путать с микросостоянием системы!):

Вероятность пребывания подсистемы в некотором состоянии (ячейке) зависит только от энергии этого состояния.

Понятно, что под энергией состояния подразумевается энергия, которой обладает подсистема, находящаяся в данном состоянии, в данной ячейке. Становится понятным, почему ячейки должны быть малы и насколько они должны быть малы. Чтобы энергия подсистемы, находящейся в данной ячейке, была вполне определённой величиной, возможные вариации энергии при изменении параметров в пределах выбранных размеров ячейки должны быть пренебрежимо малы.

Третий постулат — естественное обобщение результата, к которому мы пришли, анализируя барометрическую формулу: распределение молекул по объёму сосуда зависит от энергии, которой обладает молекула в той или иной части сосуда [Д 8].

Итак, термодинамика считает, что система, попавшая в состояние равновесия, никогда из него не выйдет, это состояние становится для системы единственно возможным. Статистика же утверждает, что равновесное состояние (МАКРОсостояние) системы лишь наиболее вероятно.

Какое же состояние системы соответствует равновесию, какое распределение подсистем по состояниям наиболее вероятно? Подчеркнём, что «распределение» означает лишь, что в i -м состоянии находится N_i подсистем, неважно, какие это конкретно подсистемы: A, B, C , если в данном состоянии три подсистемы, или E, F, G , или, может быть, A, F, H .

Рассмотрим замкнутую систему из N подсистем, пусть для определённости это будут молекулы. Молекулы могут находиться в любом из M доступных им состояний. Если в состоянии с индексом i находится N_i молекул и каждая из них имеет энергию ε_i , то, во-первых, $\sum N_i = N$ и, во-вторых, $\sum \varepsilon_i N_i = E$. Полное число молекул N и полная энергия системы E — постоянные величины; поэтому соответствующие дифференциалы обращаются в ноль:

$$\sum dN_i = 0; \quad (5.9)$$

$$\sum \varepsilon_i dN_i = 0. \quad (5.10)$$

Дифференцирование в данном случае ведётся по всем N_i , то есть

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial N_1} \right) dN_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial N_2} \right) dN_2 + \dots + \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right) dN_i + \dots + \left(\frac{\partial A}{\partial N_M} \right) dN_M.$$

Нас интересует только наиболее вероятное распределение. Поэтому нам не обязательно выписывать вероятности различных распределений. Нас устроит любая величина, монотонно зависящая от этой вероятности. В силу первого постулата такой величиной, прямо пропорциональной вероятности распределения, является число микросостояний системы, соответствующее данному распределению. Предположим, некоторое микросостояние соответствует определённому распределению. При этом в первом состоянии, или, как в таких случаях говорят, в первой ячейке находятся подсистемы A и B , во второй ячейке, допустим, подсистема C , в третьей — D , E , F и так далее. Ясно, что перестановки подсистем, а всего перестановок N подсистем, как известно, $N!$, не изменяют распределения. Однако перестановки подсистем внутри одной ячейки не меняют и микросостояния: в первой ячейке подсистемы A и B или в первой ячейке подсистемы B и A — утверждения тождественные с этой точки зрения. Таким образом, каждая ячейка уменьшает число эффективных перестановок в $N_i!$ раз. Итого, полное число микросостояний системы, соответствующее данному распределению, статистический вес распределения оказывается равным

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots N_m!}. \quad (5.11)$$

(Эту величину часто называют *термодинамической вероятностью* распределения⁸ в отличие от математической вероятности. Термоди-

⁸Ещё чаще эту величину называют статистическим весом состояния. Мы будем стараться (не всегда это удастся) избегать такого словоупотребления, чтобы не перегружать термин «состояние».

намическая вероятность не нормирована — каждое возможное распределение имеет термодинамическую вероятность не меньше единицы, в то время как только сумма всех математических вероятностей обращается в единицу.) Для наиболее вероятного распределения статистический вес должен быть максимален, а значит, дифференциал веса должен обратиться в ноль. Конечно, обращается в ноль и дифференциал логарифма статистического веса, то есть $\sum d(\ln N_i!) = 0$. Допустим, не только $N \gg 1$, но и все $N_i \gg 1$ ⁹. Тогда можно воспользоваться приближением $\ln N! \approx N \ln N - N$, справедливым для больших N , и условие максимума $\ln G$ принимает вид

$$\sum \ln N_i dN_i = 0. \quad (5.12)$$

Теперь умножим выражения (5.9) и (5.10) на постоянные (не зависящие от N_i) множители α и β , сложим их и прибавим (5.12). В результате получим

$$\sum (\ln N_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0. \quad (5.13)$$

Выражение (5.13) будет выполнено при любых dN_i , только если все выражения в скобках равны нулю, т. е. $N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}$.

Если мы припишем энергии в некоторой ячейке (естественно выбрать ячейку с минимальной энергией) нулевое значение, а число частиц в этой ячейке обозначим N_0 , то придём к формуле $N_i = N_0 e^{-\beta \varepsilon_i}$. Это выражение в случае учёта зависимости заселённости состояний только от потенциальной энергии должно, по-видимому, перейти в распределение Больцмана. Но тогда, очевидно, $\beta = 1/kT$, и окончательно имеем

$$N_i = N_0 e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (5.14)$$

Если имеется в виду идеальный газ и под энергией подсистемы в данном состоянии подразумевается сумма потенциальной энергии молекулы в некотором внешнем поле и её кинетической энергии, связанной с поступательным движением, распределение (5.14) называется распределением Максвелла—Больцмана. В общем случае его можно считать одной из форм записи распределения Гиббса, справедливого для любых слабозаимодействующих подсистем [Д9]. Часто применяют другую форму записи:

$$N_i = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}}, \quad (5.15)$$

⁹Смысл этого условия, вернее, смысл результата, полученного при этом условии, мы позже обсудим.

где μ — химический потенциал.

Эта величина совпадает с ранее введённым нами химическим потенциалом — потенциалом Гиббса в расчёте на одну молекулу.

Распределение Гиббса получено для макроскопических подсистем и к ним применимо в полной мере, т.к. именно их обычно можно считать слабозаимодействующими. Более того, такие подсистемы подчиняются распределению Гиббса не только в изолированных системах, как это следует из вывода, но и в системах, находящихся в контакте с термостатом. Действительно, если такая система содержит достаточно большое число частиц, то флуктуации этого числа, а также флуктуации полной энергии системы весьма малы, и ситуация мало отличается от случая полностью изолированной системы.

§ 17. Фазовое пространство. Распределения Максвелла

В предыдущем параграфе, рассуждая о том, что состояние частицы задаётся значениями координат и составляющих скорости, мы фактически неявно ввели новое понятие — *фазовое пространство*.

В простейшем случае одномерного движения материальной точки фазовое пространство — плоскость с координатами x и v_x или, что часто удобнее, x и p_x , т. е. координата и импульс частицы.

Ограничимся случаем, когда подсистему, молекулу, частицу можно считать материальной точкой. Тогда в более общем случае трёхмерного движения фазовое пространство — пространство шести измерений: x, y, z, p_x, p_y, p_z . Состояние частицы задаётся положением изображающей точки в этом шестимерном пространстве.

Заметим, что для системы N частиц существует два адекватных фазовых пространства. Во-первых, это шестимерное пространство, в котором состояние системы задаётся положением N точек, каждая из которых является изображающей точкой одной из частиц. Во-вторых, можно выбрать $6N$ -мерное пространство с координатами, описывающими положение и импульс каждой отдельной частицы; тогда состояние системы определится одной изображающей точкой.

В шестимерном пространстве, по аналогии с обычным трёхмерным, естественно ввести элементарный объём $d\Omega$ как произведение дифференциалов всех координат: $d\Omega = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$. Эта величина может быть представлена в виде произведения элементарного объёма в обычном, конфигурационном пространстве: $dV = dx dy dz$ и элементарного объёма в пространстве импульсов: $d\omega = dp_x dp_y dp_z$. Если в качестве «вторых» координат выбраны не составляющие импульса, а со-

ставляющие скорости, мы получим соответственно величины: $d\Omega_v = dV dv_x dv_y dv_z$ и $d\omega_v = dv_x dv_y dv_z$, которые только масштабом отличаются от $d\Omega$ и $d\omega$ (если все частицы имеют одинаковую массу).

Привлечение понятия фазового пространства позволяет сформулировать весьма важное положение.

В равных фазовых объёмах содержится одинаковое число возможных состояний подсистем.

В рамках нашего курса мы не можем последовательно доказать это утверждение. Однако некоторые иллюстрации в пользу его справедливости мы постараемся привести. Напомним, мы рассматриваем системы материальных точек, т. е. ограничиваемся поступательным движением.

1° Квантовомеханический случай. Квантовые ячейки. Одновременное измерение координаты x и соответствующей составляющей импульса p_x можно произвести только с такой точностью, при которой погрешности измерений координаты Δx и импульса Δp_x удовлетворяют соотношению неопределённости $\Delta x \Delta p_x \geq h$ (h — постоянная Планка). Говоря строже, частица просто не может обладать одновременно точными значениями координаты и импульса. Так или иначе, если принятые нами за наиболее достоверные для данных двух частиц значения x_1, p_{x1} и x_2, p_{x2} отличаются друг от друга слишком мало, если $|x_1 - x_2| \cdot |p_{x1} - p_{x2}| < h$, невозможно утверждать, что в действительности состояния частиц 1 и 2 различны. Состояние как бы занимает область $\Delta x \Delta p_x \approx h$. Более строгий квантовомеханический анализ показывает, что в действительности одно состояние в точности соответствует объёму в фазовом пространстве h^f , где f — число степеней свободы. В частности, для поступательного движения в трёхмерном конфигурационном пространстве x, y, z объём, приходящийся на одно состояние, одна квантовая ячейка, равна h^3 .

Отложив количественный анализ, сейчас лишь отметим, что малость величины $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с ($h^3 \approx 3 \cdot 10^{-100}$ Дж³·с³) приводит к тому, что в очень малых по нашим представлениям фазовых объёмах имеется громадное количество возможных состояний микрочастиц. Неудивительно, что в подавляющем большинстве случаев классические представления, согласно которым в любом сколь угодно малом объёме фазового пространства имеется бесконечное число состояний, приводят к правильным выводам.

2° Классический случай. Принцип детального равновесия. Если даже система находится в равновесном с точки зрения термо-

динамики состояния, подсистемы перемещаются в пространстве, обмениваются импульсом и энергией (в идеальном газе это происходит при соударениях молекул), т. е. состояния подсистем меняются. Так как состояние системы равновесное, количество подсистем, покидающих данную группу состояний, должно быть равно числу подсистем, приходящих в эту группу из других. Но в действительности должно выполняться более жёсткое требование, называемое условием детального равновесия: если в течение некоторого достаточно значительного времени из группы A перешло в группу B , например, n подсистем, то ровно столько же подсистем должно перейти из группы B в группу A . Так, если в обычном, конфигурационном пространстве из объёма A поступает в объём B за секунду n молекул, то точно такое же число молекул должно приходить в объём A именно из объёма B . Иначе разность потоков образует некое макроскопическое движение по направлению от A к B , а это бы означало, что равновесие, признаком которого является как раз отсутствие макроскопических движений, не установилось. Представляется естественным, можно даже сказать — очевидным, что равные объёмы с этой точки зрения можно считать, как говорится, при прочих равных условиях, эквивалентными с точки зрения количества содержащихся состояний подсистем.

Но при соударениях молекулы обмениваются ещё и импульсами. Оказывается, в общем случае эквивалентными следует считать одинаковые объёмы в фазовом пространстве. Для иллюстрации этого положения (ни в коем случае это нельзя считать доказательством) рассмотрим очень частный пример.

Пусть в некоторый момент (весьма малый промежуток) времени происходит соударение двух групп одинаковых частиц 1 и 2, причём во всех соударениях линия, соединяющая центры масс частиц, параллельна некоторой оси, назовем её осью x . Частицы группы 1 до соударения имеют скорости в малом диапазоне — от v_{x1} до $(v_{x1} + \Delta v_{x1})$, от v_{y1} до $(v_{y1} + \Delta v_{y1})$, от v_{z1} до $(v_{z1} + \Delta v_{z1})$. Точно так же скорости группы 2 лежат в диапазоне от v_{x2} до $(v_{x2} + \Delta v_{x2})$, от v_{y2} до $(v_{y2} + \Delta v_{y2})$, от v_{z2} до $(v_{z2} + \Delta v_{z2})$.

В шестимерном пространстве скоростей $(v_{x1}, v_{x2}, v_{y1}, v_{y2}, v_{z1}, v_{z2})$ частицы двух групп занимают объём

$$\Delta\omega_v = \Delta v_{x1}\Delta v_{y1}\Delta v_{z1}\Delta v_{x2}\Delta v_{y2}\Delta v_{z2}.$$

А что будет после соударений? В конфигурационном пространстве объём, в котором расположены частицы непосредственно перед соударениями и сразу после таковых, один и тот же. При соударении частиц в

оговоренных выше условиях составляющие их скоростей по осям y и z , а значит, и величины $v_{y1}, v_{y2}, v_{z1}, v_{z2}$ — не меняются. Составляющими же по оси x частицы обмениваются в прямом смысле слова, в каждой паре частица группы 1 получает величину скорости v_x , которой обладала сталкивающаяся с ней частица группы 2 и наоборот. Тогда новое значение разброса v_{x1} будет равно $\Delta v'_{x1} = \Delta v_{x2}$, и, наоборот, $\Delta v'_{x2} = \Delta v_{x1}$.

Нетрудно видеть, что $\Delta\omega'_v = \Delta\omega_v$, а при этом и $\Delta\Omega'_v = \Delta\Omega_v$ (конечно, также $\Delta\omega' = \Delta\omega$, $\Delta\Omega' = \Delta\Omega$).

Теорема Лиувилля, весьма частную иллюстрацию которой мы привели, утверждает, что фазовый объём, занимаемый системой (в нашем примере это совокупность частиц групп 1 и 2), при её эволюции остаётся неизменным, следовательно, естественно предположить, что в одинаковых фазовых объёмах имеется одинаковое число возможных состояний подсистем, несмотря на то, что в классической физике это число всегда бесконечно.

Отметим, что принцип детального равновесия даёт альтернативный способ вывода распределения Гиббса. Рассмотрим равновесие между состояниями a, b , с одной стороны, и состояниями c, d — с другой. Вероятность перехода из пары состояний a и b в пару c и d (как и в любую другую группу состояний) пропорциональна произведению заселённостей состояний a и b ; вероятность обратных переходов соответственно произведению заселённостей состояний c и d . Следовательно, $N_a N_b = N_c N_d$. С другой стороны, в силу закона сохранения энергии $\varepsilon_a + \varepsilon_b = \varepsilon_c + \varepsilon_d$.

Нетрудно заметить, что эти два условия выполняются, если $N_i = N_0 \exp(-\beta\varepsilon_i)$, а если учесть, что, например, распределение Больцмана (в частности, барометрическая формула) должно являться частным случаем полученного нами соотношения, мы должны положить $\beta = 1/kT$. Тем самым мы опять приходим к распределению Гиббса.

3°: Ещё немного о распределении Больцмана. Итак, в одинаковых фазовых объёмах имеется одинаковое количество состояний подсистем. Если мы выберем достаточно малые объёмы, заселённости состояний внутри каждого объёмчика будут практически идентичны. Тогда экспоненциальную зависимость заселённости от энергии в соответствии с формулами (5.14), (5.15) можно отнести не к отдельным возможным состояниям, а к равным малым фазовым объёмам. Тем более это будет справедливо, если мы выделим фазовые объёмы с равными Δx , равными Δv_x и т. д. В классическом случае вообще можно перейти к бесконечно малым величинам, и тогда, расшифровывая выражение

для энергии, формулу (5.14) можно представить в следующем виде (по крайней мере, для идеального газа):

$$dN = c_1 e^{-\frac{u(x,y,z)}{kT}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dx dy dz dv_x dv_y dv_z, \quad (5.16)$$

где c_1 — некоторая нормировочная постоянная.

Если температура во всем рассматриваемом пространстве одна и та же, можно провести интегрирование по составляющим скорости и получить выражение

$$dN = c_2 e^{-\frac{u}{kT}} dV, \quad (5.17)$$

которое естественным образом ($dN/dV = n$) переходит в формулу (5.1).

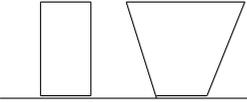


Рис. 18

Обратим внимание на тот факт, что формула Больцмана даёт распределение по состояниям или, что в данном случае эквивалентно, по равным объёмам, но не по значениям энергии. Разницу нетрудно увидеть, сравнивая газ в цилиндрическом сосуде и в сосуде конической формы. Если в первом случае полное количество молекул, имеющих ту или иную энергию, определяется той же самой формулой, то во втором, если, к примеру, конус стоит «вверх ногами», как на рис. 18, полное число молекул с данным значением энергии вполне может с ростом энергии возрастать.

4° Распределения Максвелла. Теперь положим, что мы провели интегрирование выражения 5.16 по трём координатам и двум составляющим скорости, за исключением v_x . Получим

$$dN(v_x) = A e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x.$$

Предэкспоненту A можно вычислить из условия нормировки: $\int_{-\infty}^{\infty} dN = 1$. Введём переменную $\xi = \sqrt{\frac{mv_x^2}{2kT}}$, что приведёт к соотношению

$$A \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 1.$$

Значение интеграла в бесконечных пределах известно и равно $\sqrt{\pi}$ [Д10]. Таким образом, окончательно получаем

$$dN(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x.$$

Выражение

$$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (5.18)$$

называется распределением Максвелла для составляющей скорости (или по составляющей скорости). Конечно, точно таким же будет распределение по v_y , а равно по v_z .

Отметим, что мы получили нормированное распределение, т. е., иными словами, плотность вероятности. Если в рассматриваемой системе всего имеется N_0 молекул (идеального газа), то

$$\varphi(v_x) = \frac{dN(v_x)}{N_0 dv_x},$$

где $dN(v_x)$ — число молекул, имеющих составляющую скорости по оси x в пределах от v_x до $v_x + dv_x$.

Так как значения составляющих скорости можно считать статистически независимыми, вероятность того, что молекула одновременно имеет их величины, равные соответственно v_x , v_y , v_z , определится произведением вероятностей:

$$dw(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z.$$

Мы получили второе распределение Максвелла — *распределение по вектору скорости*:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (5.19)$$

Наконец, третье распределение, которое обычно имеют в виду, прозвучит слова «распределение Максвелла», — распределение по модулю скорости. Это распределение показывает, какая доля молекул имеет скорость в пределах от v до $(v + dv)$ независимо от того, как эта скорость направлена. Соответствующий объём в пространстве скоростей — объём шарового слоя между сферами радиусов v и $v + dv$, т. е. он равен $4\pi v^2 dv$.

Очевидным образом имеем

$$dw(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 4\pi v^2 dv.$$

Или иначе — распределение Максвелла (по модулю скорости):

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (5.20)$$

Ещё раз отметим, что если всего в системе N молекул, то число молекул, имеющих модули скорости в пределах от v до $v+dv$ определится выражением $dN(v) = Ndw(v) = NF(v)dv$.

Характерная особенность этого распределения — немонотонность. С ростом скорости вероятность (количество молекул, имеющих значение скорости в некотором фиксированном малом интервале) вначале растёт. Это, конечно, связано с тем, что растёт число состояний в расчёте на фиксированную величину dv . Наиболее вероятную скорость молекул можно найти из условия максимума $F(v)$ — равенства нулю производной этой функции по скорости (при фиксированной температуре). Получаем условие $mv_{\text{вер}}^2/2 = kT$, или $v_{\text{вер}} = \sqrt{2kT/m}$.

Представляют интерес также некоторые другие характерные значения скорости. Средняя скорость (имеется в виду средняя по модулю — средний вектор скорости, как и средние значения всех составляющих, очевидно, просто в силу симметрии, равны нулю) может быть вычислена с помощью стандартной процедуры:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} vF(v)dv = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^3 dv.$$

После интегрирования по частям получаем берущийся интеграл типа $\int e^{-x^2} x dx$ и в результате среднее по модулю значение скорости $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$.

Аналогичным способом можно найти средний квадрат скорости:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^4 dv.$$

Здесь, правда, после двукратного применения процедуры интегрирования по частям получается интеграл типа $\int e^{-x^2} dx$, не берущийся в квадратурах, однако его значение в пределах от нуля до бесконечности в силу чётности функции e^{-x^2} равно $\sqrt{\pi}/2$ (см. [Д10]). Впрочем, в данном конкретном случае эту процедуру можно обойти. Мы знаем среднее значение кинетической энергии молекулы идеального газа $\langle \varepsilon \rangle = m \langle v^2 \rangle / 2 = 3kT/2$. Отсюда сразу можно получить значение среднего квадрата скорости $\langle v^2 \rangle = 3kT/m$ или среднеквадратичной скорости $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m}$ [Д11].

5° О бесконечных скоростях. И при нормировке распределений, и при вычислении средних значений скорости или её квадрата мы, как

говорится, ничтоже сумняшеся производили интегрирование в бесконечных пределах. Между тем, даже если не иметь в виду ограничения, накладываемые теорией относительности, слишком большие значения скорости невозможны. По крайней мере, не может быть такой скорости, при которой энергия единственной молекулы превзойдет весь запас энергии системы.

Оказывается, всё это несущественно. Функция e^{-x^2} с ростом x убывает очень быстро. Например, вероятность того, что какая-либо молекула имеет скорость, в 10 раз превышающую наиболее вероятную, по порядку величины равна 10^{-43} . В одном моле «должно быть» меньше, чем 10^{-19} таких молекул. Иными словами, надо взять 10^{20} молей, чтобы найти несколько таких молекул. Во всей атмосфере Земли примерно такое количество воздуха.

Если бы мы «запретили» молекулам иметь скорость больше, чем $10v_{\text{вер}}$, как говорят в таких случаях, обрезали бы распределение на уровне $10v_{\text{вер}}$, нормировочные коэффициенты, средние величины изменились бы на 10^{-43} от полученных нами величин.

Величина $10 \langle v_{\text{вер}} \rangle$ при комнатной температуре в десятки тысяч раз меньше скорости света, так что релятивистские поправки также ещё совершенно несущественны. При заметно более высоких температурах, тем более для лёгких по сравнению с молекулами частиц (практически — для электронного газа), распределение по скоростям может отличаться от максвелловского. Это, конечно, связано с нелинейностью зависимости импульса от скорости для релятивистских частиц. На распределение по импульсам сами по себе релятивистские закономерности влияния не оказывают. (Для упомянутого выше электронного газа, например, в металлах, ранее релятивистских начинают играть роль квантовые закономерности; распределение по импульсам у такого газа тоже далеко не максвелловское. Этому вопросу мы позже коснемся.)

6°. О «нулевых» заселённостях. Возможность интегрирования в бесконечных пределах мы аргументировали, говоря кратко, ничтожной, пренебрежимо малой заселённостью состояний с большой энергией. С другой стороны, при выводе распределения Максвелла—Больцмана (Гиббса) мы полагали, что в каждом состоянии имеется достаточно большое число молекул (подсистем). Объясняя допустимость одной некорректности, мы обнажили другую некорректность, которая грозит поставить под сомнение весь ход наших рассуждений.

Вспомним, однако, смысл полученных нами распределений. Мы искали наиболее вероятное распределение. Что это означает?

Пусть в некотором состоянии или группе состояний, или в неко-

торой области фазового пространства согласно распределению Максвелла—Больцмана должны находиться ΔN молекул. Это не означает, что в первой попавшейся порции газа из N молекул мы обнаружим в точности ΔN таких, которые удовлетворяют нашим ограничениям. Так, скорости в пределах от $v_{\text{вер}}$ до $1,01v_{\text{вер}}$ должны иметь 0,83% молекул. Возьмём моль газа — найдём ли мы там (округляем числа) как раз $5 \cdot 10^{21}$ молекул с такими скоростями? Отнюдь не обязательно. Мы должны всего лишь обнаружить примерно $5 \cdot 10^{21}$, скорее всего $5 \cdot 10^{21} \pm 7 \cdot 10^{10}$. Кстати, поскольку в большинстве случаев обнаруженное нами число молекул в данном диапазоне скоростей не более чем на миллиардную долю процента будет отличаться от наиболее вероятного, среднее их число будет практически неотличимым от наиболее вероятного. Поэтому в подобных случаях часто число молекул, приходящихся на данный фазовый объём, называют средним числом молекул в этом объёме.

Теперь рассмотрим некоторое состояние (будем так для краткости называть группу состояний, фазовый объём), для которого распределение даёт величину вероятности $(6 \cdot 10^{23})^{-1}$, т. е. из моля в это состояние должна попасть одна молекула. Конечно, в первом попавшемся моле может в этом состоянии оказаться как раз одна молекула, но может не оказаться ни одной или, наоборот, случайно попасть две, а в редких случаях три и более молекул. А вот если мы возьмём 10^6 идентичных молей в одном и том же макроскопическом состоянии, во всём этом ансамбле молей мы обнаружим как раз около миллиона таких молекул, скорее всего $10^6 \pm 10^3$. Вряд ли это число будет отличаться от предписанного наиболее вероятным распределением заметно больше, чем на 0,1%.

И только когда мы обратимся к ансамблю Гиббса — воображаемому бесконечному количеству идентичных систем в одинаковых макроскопических состояниях — доля подсистем в выбранном состоянии должна в точности совпасть с предписываемой распределением. Конечно, мы должны исключить недопустимые состояния (см. предыдущий пункт) — там и в ансамбле из бесконечного числа систем распределения не будут справедливыми.

Аналогичным образом следует трактовать и вероятность 10^{-43} . Скорее всего даже в очень большом конечном ансамбле мы не обнаружим ни одной молекулы со скоростью, в десять раз превышающей наиболее вероятную. Но никто не мешает нам вообразить ансамбль из 10^{53} молекул, и там таких молекул будет, скорее всего, $10^{10} \pm 10^5$.

На примере распределения Максвелла—Больцмана

$$w(\vec{r}, \vec{v}) = ce^{-\frac{u(\vec{r}) + mv^2/2}{kT}} d\vec{r}d\vec{v}$$

где $d\vec{r}d\vec{v} = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$, мы познакомились с элементами статистического подхода к «системам, состоящим из большого числа частиц», поведение которых, как мы помним, является предметом термодинамики. Однако закономерности статистической физики, если допустить тавтологию, конечно, статистические, вероятностные. Законы же термодинамики — однозначные, динамические соотношения.

В предварительном порядке основание перехода статистических соотношений в динамические мы отметили — с ростом числа подсистем относительные флуктуации интегральных величин убывают. Отклонение параметров макросистемы от наиболее вероятных значений становятся неувлимо малыми.

ГЛАВА VI

Статистика и термодинамика

Законы термодинамики легко получить из принципов статистической механики, неполным выражением которых они являются.

Дж. У. Гиббс

Статистическая физика раскрывает смысл законов термодинамики, можно сказать, уточняет их. В то же время она выявляет вероятностный, не вполне абсолютный характер этих законов, конкретнее, общего и второго начал термодинамики.

С другой стороны, статистика даёт возможность, обладая даже весьма ограниченными знаниями о свойствах конкретных молекул, выяснить некоторые важные характеристики состоящих из этих молекул веществ.

Наконец, подчеркнём, что мы познакомились с элементами классической, нерелятивистской и некантовой, статистики. Как уже отмечалось, релятивистские эффекты лишь в редких, так сказать, экзотических случаях могут сказаться на статистических законах. В то же время квантовые эффекты подчас весьма серьёзно влияют на конкретные свойства веществ во вполне обычных, «комнатных» условиях.

Эти три обстоятельства обсуждаются в настоящей главе: соотношение между статистическими и термодинамическими закономерностями; элементы теории теплоёмкости; примеры проявления квантовых законов.

§ 18. Равновесие и флуктуации

Вероятность — отсутствие достоверности.

Предел вероятности — достоверность.

Состояние равновесия соответствует максимуму энтропии (для замкнутой системы). Если мы достаточно долго будем наблюдать систему, мы, скорее всего, обнаружим её в состоянии равновесия. Наиболее вероятное состояние — состояние с наибольшей энтропией. А нельзя ли установить количественное соотношение между энтропией и вероятностью?

1° Энтропия и вероятность. Гипотеза Больцмана. Обратимся, как обычно, к простейшему примеру. В сосуде находится N молекул идеального газа. Какова вероятность того, что все они окажутся в одной половине сосуда?

Для одной молекулы вероятность оказаться в какой-то определённой, например левой, половине равна $1/2$. Считая (для идеального газа это разумно), что вероятности попасть в ту или иную часть сосуда для различных молекул независимы, в случае N молекул получаем исковую вероятность скопления газа в одной половине сосуда: $w(V/2) = (1/2)^N$. Вероятность того, что молекулы как-то распределятся по сосуду, очевидно, равна единице. Итак, отношение вероятностей двух «состояний» — газ в одной половине сосуда и газ занимает весь сосуд — получаем равным $w(V/2)/w(V) = (1/2)^N$.

Можно сказать, что вероятность пропорциональна величине $(\Omega)^f$, где Ω — доступный каждой подсистеме фазовый объём, а f — число степеней свободы всех подсистем. Действительно, при постоянной температуре, т. е. постоянной суммарной энергии частиц, доступный фазовый объём растёт точно так же, как объём в конфигурационном пространстве V . Что касается числа степеней свободы, то оно в данном случае просто совпадает с числом частиц, так как каждой из них мы оставили только одну «степень свободы»: возможность попасть в левую или правую половину сосуда.

Соотношение между энтропиями газа, занимающего половину сосуда и заполняющего весь сосуд, нетрудно получить из формулы (3.14): $S(V) - S(V/2) = \nu R \ln 2 = kN \ln 2 = k \ln 2^N$. Мы видим, что: $S(V) - S(V/2) = k \ln w(V) - k \ln w(V/2)$ [Д 12].

Анализ подобных соответствий привёл Больцмана к формулированию гипотезы: **энтропия пропорциональна логарифму вероятности**

сти состояния. Или на языке математики¹⁰: $S = k \ln w$.

Умножение вероятности (всех вероятностей) на постоянный множитель изменяет лишь начало отсчёта энтропии и не меняет единственно имеющей физический смысл разности энтропий состояний. Наиболее удобной во многих отношениях является нормировка, при которой вместо w используется «термодинамическая вероятность» — статистический вес:

$$S = k \ln G. \quad (6.1)$$

Тем самым, кроме всего прочего, наводится мостик от формально-математической теории вероятности к термодинамике через статистическую физику. Рост объёма V (при неизменной температуре, т. е. неизменном объёме Ω в пространстве импульсов) увеличивает фазовый объём Ω , тем самым увеличивая число доступных состояний системы, статистический вес, энтропию. Становится прозрачнее и причина роста энтропии с ростом температуры (при неизменном объёме). Растёт доступное подсистемам фазовое пространство и т. д. Можно догадаться, как именно будет изменяться энтропия с ростом температуры, с ростом энергии системы. Так как в пределе можно представить, что вся энергия E сосредоточилась в одной степени свободы одной частицы, общий доступный частицам фазовый объём, по-видимому, растёт пропорционально p в степени f , т. е. пропорционально $E^{f/2}$, а f пропорционально в свою очередь числу частиц. Логарифм этой величины, определяющий «энергетический вклад» в энтропию, будет расти, как $f \ln E \sim N \ln E \sim N \ln T$, что мы и видели в случае идеального газа.

Для того чтобы сравнить конкретные численные значения энтропии, полученные из статистического и термодинамического определений, удобно рассмотреть состояние системы в пространстве $6N$ измерений: $x_n, y_n, z_n, p_{xn}, p_{yn}, p_{zn}$.

Полный объём в фазовом пространстве равен произведению объёма в $3N$ -мерном конфигурационном пространстве (V) N на объём в $3N$ -мерном пространстве импульсов. Полный импульс системы равен $\sum (p_{in})^2$. Соответственно этот второй объём — объём $3N$ -мерного гипershара радиуса $\sqrt{2mE}$ равен [Д 13]:

$$\omega_{3N} = \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)!}.$$

Разделив полный объём на h^{3N} , мы получаем число микросостояний,

¹⁰Эту формулу Больцман считал важнейшим своим научным результатом, и она высечена на надгробии великого учёного.

приходящихся на данное макросостояние — статистический вес состояния.

Поскольку энергия пропорциональна температуре, для энтропии получаем формулу, в точности совпадающую с термодинамической:

$$S = \frac{3}{2}kN \ln T + kN \ln V + \text{const},$$

причём константа поддается расчёту.

Сравним результаты. Рассмотрим ртуть Hg при температуре 630 К и давлении 1 атм, когда её вполне можно считать идеальным газом. Интеграл от приведённой теплоты с учётом теплот фазовых переходов $\int \frac{\delta Q}{T}$ — термодинамическая энтропия — 190 Дж/(моль·К); а $k \ln G$ — статистическая энтропия — 645 Дж/(моль·К). «Совпадение», что и говорить, не впечатляет.

Однако мы забыли о неразличимости микрочастиц. А это означает, что любые их перестановки не изменяют микросостояние системы. Число микросостояний уменьшается в $N!$ раз. Итак, окончательно статистический вес равен

$$G = \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{(3N/2)! h^{3N} N!}.$$

Для статистической энтропии получаем значение 191 Дж/(моль·К). Вот теперь совпадение очень неплохое.

Стоит, пожалуй, ещё раз подчеркнуть, что приведённый выше статистический расчёт энтропии корректен, безусловно, лишь тогда, когда вещество уже можно считать одноатомным идеальным газом. Особенно ясно это из того факта, что при $T \rightarrow 0$ полученное нами выражение для энтропии вообще теряет смысл.

В заключение отметим, что понятие энтропии в статистической физике является в определённой степени исходным, связанным лишь со статистическим весом состояния. А вот температура становится в этом смысле понятием производным; она определяется соотношением

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

При этом производная берётся при неизменном спектре уровней энергии подсистем. В частности, неизменным должен быть объём, занимаемый системой. Очевидно, определённая таким образом статистическая температура совпадает с термодинамической.

2° Флуктуации. Распределение Гаусса. Установление связи между энтропией и вероятностью позволяет перейти от оценки характерных масштабов флуктуаций к расчёту вероятностей различных отклонений параметров от равновесного значения.

Во всех примерах мы рассчитываем так называемые «равновесные флуктуации»: как в пределах флуктуации (области, в которой параметры отличаются от равновесных), так и в остальном объёме вещество находится в равновесии, отсутствует лишь равновесие между двумя областями.

Выделим в большом сосуде сравнительно малый, но ещё содержащий достаточно большое число молекул объём v_0 . Пусть равновесное (наиболее вероятное) число молекул в этом объёме n_0 , а в оставшейся части сосуда объёма V_0 — соответственно N_0 . Рассмотрим изотермические флуктуации, т. е. будем считать температуры в обеих частях сосуда равными и неизменными. Рассчитаем флуктуации числа частиц в объёме v_0 (вероятность того, что n отличается от n_0 на δn) и флуктуации объёма (вероятность того, что v отличается от v_0 на δv). Будем иметь в виду очевидные условия:

$$\frac{v_0}{n_0} = \frac{V_0}{N_0}, \quad \delta N = -\delta n, \quad \delta V = -\delta v. \quad (6.2)$$

Энтропию в данном случае удобно записать в следующем виде:

$$S = kn \ln \frac{v}{n} + kN \ln \frac{V}{N} + f(T). \quad (6.3)$$

1) Ф л у к т у а ц и и n . В окрестности равновесного значения S_0 энтропию, как функцию n и N , можно представить в виде ряда Тейлора (сейчас v и V мы считаем постоянными):

$$S = S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right) \delta n + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \delta N + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \right) (\delta n)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial n \partial N} \right) \delta n \delta N + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right) (\delta N)^2 \right] + \dots \quad (6.4)$$

Если ограничиться линейными по δn (и δN) членами, мы получим

$$\begin{aligned} \delta S_1 &= \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right) \delta n + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \delta N = \\ &= k \left[\left(\ln \frac{v}{n} - 1 \right) \delta n + \left(\ln \frac{V}{N} - 1 \right) \delta N \right]. \end{aligned}$$

При учёте первых двух соотношений (6.2) имеем $\delta S_1 = 0$, что лишний раз доказывает максимальность (точнее говоря, пока только экстремальность) значения энтропии в равновесии. Возьмём квадратичные члены:

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \right) (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right) (\delta N)^2 \right] = \\ &= -\frac{k}{2} \left(\frac{1}{n_0} + \frac{1}{N_0} \right) (\delta n)^2 \end{aligned}$$

(перекрестный член равен нулю).

Полагая ещё $n \ll N$, окончательно запишем

$$\frac{\delta S}{k} = -\frac{(\delta n)^2}{2n_0}.$$

Для отношения вероятности $w(\delta n)$ состояния, в котором число молекул в объёме v отличается от равновесного на δn , к вероятности $w(0)$ равновесного состояния получаем

$$\frac{w(\delta n)}{w(0)} = \exp \left(-\frac{(\delta n)^2}{2n_0} \right). \quad (6.5)$$

Распределение такого вида называется нормальным или распределением Гаусса, причём дисперсия распределения равна n_0 , а следовательно, среднеквадратичное отклонение $\sigma(\delta n) = \sqrt{n_0}$.

2) Ф л у к т у а ц и и v . Теперь будем считать постоянными n и N . Тогда

$$\begin{aligned} S &= S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right) \delta v + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \delta V + \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial v^2} \right) (\delta v)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial v \partial V} \right) \delta v \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right) (\delta V)^2 \right] + \dots \end{aligned}$$

Дальнейшая процедура полностью аналогична таковой в предыдущем примере. Линейные члены так же вносят нулевой вклад; квадратичные [при учёте (6.2) и условия $v_0 \ll V_0$] дают

$$\frac{w(\delta v)}{w(0)} = \exp \left[-\frac{n_0}{2} \left(\frac{\delta v}{v_0} \right)^2 \right]. \quad (6.6)$$

Мы опять пришли к распределению Гаусса. При этом выражение (6.6) можно трактовать двояко: распределение δv с дисперсией v_0^2/n_0 и

среднеквадратичным отклонением $\sigma(\delta v) = v_0/\sqrt{n_0}$ или распределение $(\delta v/v_0)$ с дисперсией $1/n_0$ и $\sigma(\delta v/v_0) = 1/\sqrt{n_0}$. Это различие естественно. В последнем случае мы рассматриваем сразу флуктуации относительной величины, т. е. относительные флуктуации, и в этом случае $\varepsilon(\delta v/v) \equiv \sigma(\delta v/v)$. Для вычисления относительных флуктуаций δv и δn надо соответствующие σ поделить на средние значения величин и мы во всех трёх случаях получим $\varepsilon = 1/\sqrt{n_0}$.

3° Термодинамический расчёт флуктуаций. В предыдущих примерах мы пользовались готовой формулой для энтропии идеального газа. Расчёт изменения энтропии через приведённое тепло позволяет рассмотреть задачу для произвольного вещества.

Рассмотрим изохорные флуктуации температуры. Пусть в выделенном объёме v температура изменилась на δT . В предположении постоянства объёма подведённое тепло равно $Q_1 = c_v \delta T$ (мы обозначили через c_v теплоёмкость вещества в пределах флуктуации, т. е. в том объёме, где температура отличается от равновесной). Если теплоёмкость остального вещества достаточно велика, его температуру можно считать неизменной, и изменение его энтропии просто запишется как $\delta S_2 = Q_2/T_0 = -Q_1/T_0 = -c_v \delta T/T_0$.

Изменение энтропии флуктуации (так часто для простоты называют выделенную область, в которой параметры отличаются от равновесных) подсчитаем аккуратнее:

$$\delta S_1 = \int_{T_0}^{T_0 + \delta T} \frac{C_v}{T} dT = C_v \ln \frac{T_0 + \delta T}{T_0} \approx C_v \left(\frac{\delta T}{T_0} - \frac{(\delta T)^2}{2T_0^2} \right).$$

Для суммарного изменения энтропии системы получаем

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = -\frac{C_v}{2} \left(\frac{\delta T}{T_0} \right)^2. \quad (6.7)$$

Легко видеть, что для флуктуаций температуры получается также гауссово распределение с дисперсией

$$\sigma^2(\delta T) = \overline{(\delta T)^2} = \frac{kT_0/2}{C_v} \quad \text{или} \quad \varepsilon = \sigma \left(\frac{\delta T}{T_0} \right) = \sqrt{\frac{k}{C_v}}.$$

Последнее выражение уже зависит от конкретных свойств вещества и может в 1,5, а то и в 2 раза отличаться от $1/\sqrt{n_0}$.

Важнее для нас, однако, другое. Нетрудно видеть, что выражение (6.7) — это просто $(\partial^2 S / \partial T^2)(\delta T)^2/2$. При этом производная вычислена

для той части системы, у которой значение температуры отличается от равновесного.

Таким образом, мы можем сделать следующий общий вывод. Изменение энтропии при флуктуации некоторого параметра x сводится к выражению

$$\delta S = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right) \frac{(\delta x)^2}{2},$$

причём производная вычисляется для вещества, находящегося в пределах флуктуации.

Соответственно для вероятности флуктуаций параметра x получается гауссово распределение с дисперсией

$$\sigma^2(x) = \langle (\delta x)^2 \rangle = -k \left/ \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right. . \quad (6.8)$$

Строго говоря, надо сделать три оговорки. Во-первых, флуктуации не должны быть слишком интенсивными, иначе может оказаться, что нельзя ограничиваться в разложении вторыми производными. Во-вторых, флуктуации должны охватывать лишь незначительную часть всей системы, и тогда можно пренебречь членом второго порядка, относящимся к «остальной части системы». Например, в двухфазных системах, а в особенности вблизи критической точки, такие упрощения недопустимы. Наконец, в-третьих, в пределах флуктуации должен меняться лишь один параметр; иначе надо учитывать зависимость энтропии от всех изменяющихся параметров. Впрочем, обычно именно такие флуктуации и представляют практический интерес (см. также п. 6° настоящего параграфа, п. 6° из § 19 и п. 1° из § 20).

В качестве примера применения формулы (6.8) рассмотрим изотермические флуктуации объёма.

Из объединённой записи первого и второго начал следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right], \quad (6.9)$$

что, с учётом соотношения (4.1), равно $(\partial P / \partial T)_V$. Тогда для изменения энтропии получаем

$$\delta S(V) = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} \right) \frac{(\delta V)^2}{2}.$$

В данном случае, однако, дифференцируя непосредственно выражение (6.9), обычно пренебрегают второй производной внутренней энергии, так как последняя, как правило, слабо зависит от объёма, В этом

случае

$$\delta S(V) = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{(\delta V)^2}{2T_0}. \quad (6.10)$$

И вновь распределение Гаусса с дисперсией

$$\langle (\delta V)^2 \rangle = -kT_0 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (6.11)$$

(вспомним, что $(\partial V/\partial P)_T$ всегда меньше нуля).

Для идеального газа относительные флуктуации, конечно, равны $1/\sqrt{n_0}$. Для других веществ все флуктуации, как правило, меньше, чем для идеального газа.

Выражение (6.8) даёт универсальный (с учётом сделанных оговорок) рецепт оценки флуктуаций. Этот рецепт, однако, не всегда удобен. Нередки случаи, когда трудно записать выражение для энтропии. Ещё один способ оценки флуктуаций мы рассмотрим в следующем параграфе (п. 6°).

4° Масштабы флуктуаций. Анализ вероятностей флуктуаций различных масштабов, т. е. вероятностей различных отклонений параметров от наиболее вероятных (равновесных) значений удобно проводить на так называемом стандартизованном нормальном распределении. Обозначим через ξ отношение некоторого интересующего нас значения отклонения от равновесного к среднеквадратичному отклонению. Это может быть

$$\frac{\delta v}{\sqrt{\langle (\delta v)^2 \rangle}} \quad \text{или} \quad \frac{\delta v/v_0}{\sqrt{\langle (\delta v/v_0)^2 \rangle}}, \quad \frac{\delta T}{\sqrt{\langle (\delta T)^2 \rangle}} \quad \text{и т.д.}$$

Тогда после нормировки получим для плотности вероятности выражение

$$\varphi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\xi^2/2}. \quad (6.12)$$

Очевидно, при $\delta A = \sqrt{\langle (\delta A)^2 \rangle}$ величина $\xi = 1$. Обсудим вероятности типичных значений ξ (табл. 3, второй столбец).

Т а б л и ц а 3

ξ	$w(\xi)/w(\xi = 0)$	$1 - \Phi(\xi)$
1	0,6	0,32
3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
5	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
10	$2 \cdot 10^{-22}$	$1,5 \cdot 10^{-23}$
100	$3 \cdot 10^{-2172}$	$3 \cdot 10^{-2174}$

Рассмотрим для примера кубик с ребром в треть микрона (микромётра). В таком кубике в нормальных условиях содержится около миллиона (10^6) молекул газа. Это минимальный объём, рассматривая который, мы можем считать газ сплошной средой — примерно треть микрона составляет, как мы увидим в следующей главе, длина свободного пробега молекул. В существенно меньшем объёме надо газ рассматривать не как «вещество», а как совокупность молекул. Среднеквадратичные относительные флуктуации в кубике составят $10^{-3} = 1/\sqrt{n_0}$. Это означает, что вероятность состояния с числом молекул, отличным от равновесного на 10^3 , составляет 0,6 вероятности равновесного числа молекул. Примерно в полтора раза вероятность обнаружить в этом кубике 999 тысяч молекул меньше, чем вероятность обнаружить ровно миллион.

Вероятность наличия там 997 тыс. молекул уже в сто раз меньше, а 995 тыс. — в триста тысяч раз. Говорить же о вероятности, например, 900 тыс. молекул в кубике просто бессмысленно — знаменатель соответствующей дроби больше 10^{2000} . Десятипроцентные флуктуации просто невысказуемы.

Более интересна, впрочем, не вероятность какого-то конкретного отклонения от равновесия, а вероятность того, что отклонение превысит некоторое фиксированное значение. Соответствующие данные приведены в третьем столбце табл. 3 [Д14]. Отклонение от среднего, превышающее стандартное, мы должны обнаружить примерно в одной трети случаев. Это и есть смысл величины σ — две трети случаев лежат в пределах $A_0 \pm \sigma$. Отклонение, превышающее 3σ , следует ожидать лишь примерно в 1/300 части всех наблюдений, а 5σ отклонение превысит менее чем в одном случае на миллион наблюдений. И так далее.

Что это означает для такого кубика, который уже «можно взять в руки»? Например, ребро кубика — 3,5 мм. В нём $n_0 = 10^{18}$. Стандартное относительное отклонение — 10^{-9} — миллиардная доля среднего,

десятиллионная доля процента. Вот такие отклонения параметров от равновесного значения встретятся нередко — в третьей части случаев. А уже чтобы наблюдать отклонения на миллионную долю процента, потребуется примерно 10^{23} наблюдений: если каждый опыт требует микросекунды, такое число наблюдений едва удалось бы сделать за время жизни нашей Вселенной.

Именно невообразимо малая вероятность сколько-нибудь заметных отклонений от равновесия для очень малых, но уже не совсем микроскопических систем приводит к тому, что законы термодинамики фактически становятся не статистическими, а динамическими. Вероятность неравновесного в макромасштабе состояния так чудовищно мала, что система, какими-либо внешними воздействиями выведенная из равновесия, немедленно устремляется к нему. А те флуктуации, которые происходят после установления равновесия, пренебрежимо малы с любой практической точки зрения.

5° О тепловой смерти Вселенной. Вселенная — безусловно, макроскопический объект. И если любая макросистема должна приходить в равновесие, то и Вселенная тоже. По прошествии достаточно большого времени все макроскопические процессы должны затухнуть. Останется едва тепленький «кисель», где, может быть, изредка происходят сравнительно небольшие отклонения от равновесия — флуктуации. Такая мрачная перспектива, прямо вытекающая из постулата Клаузиуса — энтропия Вселенной стремится к максимуму, — известна под названием теории тепловой смерти Вселенной.

На спекулятивном уровне эта теория неоднократно подвергалась критике в основном с точки зрения сомнительности применения второго начала термодинамики к бесконечной системе.

Представляется, что в рамках доэйнштейновских представлений наиболее разумным, если не единственно последовательным, разрешением проблемы является флуктуационная гипотеза Больцмана.

Если Вселенная однородна и бесконечна во времени и пространстве, естественно считать, что она уже давно, бесконечное время тому назад спокойно умерла тепловой смертью. Но что такое «очень редкие» и «относительно небольшие» отклонения от равновесия для бесконечно большого объекта, живущего бесконечное время? (Или, может быть, точнее сказать, «лежащего бездыханным трупом»? Но всё же бесконечно долго.) Флуктуация, охватывающая 10^{79} частиц, по пространственным размерам бесконечно мала в сравнении с такой Вселенной. Возрастание средней энергии в тысячу раз для такой «подсистемы» невообразимо мало вероятно. Но в запасе у Вселенной — вечность.

Можно подождать. И нам просто повезло родиться в той области, где как раз в это время и возникла такая чудовищно маловероятная флуктуация. Если бы её не было, не было бы не только человечества, но и Земли, Солнца, галактик, всего того, что мы называем «видимой Вселенной».

Современные теории конечной расширяющейся Вселенной в некоторых, что называется, «сценариях» (малая плотность, бесконечное расширение) также предполагают исходом тепловую смерть. Пульсирующая Вселенная (что соответствует большой плотности), по-видимому, может избежать такой перспективы.

6°. Малые n_0 . Малость флуктуаций, говоря кратко, обеспечивается большим значением n_0 . Флуктуации в системе с $n_0 = 100$ будут весьма значительны (для объектов, состоящих из нескольких десятков, из сотен молекул, которые уже трудно считать просто набором молекул, но ещё нельзя отнести к макросистемам, применяется название «кластер»). В такой системе среднеквадратичные флуктуации — порядка 10%, а ведь вполне ощутимую вероятность имеют и флуктуации, в несколько раз превышающие среднеквадратичные. Ещё «хуже» обстоит дело с типично молекулярными объектами — с числом молекул, к примеру $n_0 = 9$. Такое число молекул в среднем находится в объёме, равном четверти куб. миллиметра при давлении 10^{-12} мм рт. ст. (это — типичное давление в современных мощных ускорителях элементарных частиц). Если верить распределению Гаусса со среднеквадратичным отклонением $\sigma = \sqrt{n_0} = 3$, с вероятностью около 0,14% мы в этом объёме обнаружим ... отрицательное число молекул. Если $n_0 = 4$, то гауссова вероятность отрицательного числа молекул возрастёт до 16%.

Конечно, в таких случаях пользоваться распределением Гаусса нельзя. Что касается именно числа частиц в выделенном объёме, то здесь всегда справедливо биномиальное распределение: если в объёме V находится N частиц, то вероятность обнаружения в некотором выделенном объёме v числа частиц, равного n , составляет

$$w(n) = \left(\frac{n_0}{N}\right)^n \left(1 - \frac{n_0}{N}\right)^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

При достаточно большом значении отношения V/v , когда общий объём системы V формально можно устремить к бесконечности, биномиальное распределение переходит в распределение Пуассона:

$$w(n) = \frac{n_0^n}{n!} e^{-n_0}.$$

Не возникает вероятностей отрицательных n , хотя $n = 0$ имеет в случае $n_0 = 9$ вероятность около 0,012%, а при $n_0 = 4$ даже 1,8%. Но при $n_0 = 1000$ эта вероятность уже падает до 10^{-434} — такого не бывает. И распределение Пуассона при таком среднем числе молекул уже практически не отличается от гауссова, которое для отрицательных значений n даёт вероятность порядка 10^{-219} .

* * *

Термодинамика утверждает, что любая замкнутая система приходит в состояние равновесия и пребывает в нём сколь угодно долго, пока внешние причины не заставят её покинуть это состояние, чтобы искать новое состояние равновесия, соответствующее изменившимся условиям.

Статистическая физика уточняет: такое развитие событий лишь наиболее вероятно. В принципе мыслима ситуация, когда система удаляется от равновесия. Только для макроскопических систем такой поворот событий имеет столь ничтожную вероятность, что её можно не принимать во внимание.

Если же система уже находится в равновесии, это не значит, что все параметры в точности равны своим наиболее вероятным значениям. Возможны самопроизвольные отклонения от равновесия, не вызываемые никакими внешними причинами. Просто характерные масштабы этих отклонений для макросистемы так малы, что мы, как правило, их не замечаем и не учитываем.

Между тем, есть, конечно, ситуации, когда не учитывать флуктуации нельзя. Именно флуктуации принципиально ограничивают чувствительность приборов. Например, самопроизвольно в результате флуктуаций возникающие в радиотехнических приборах напряжения задают предельно малые сигналы, которые можно обнаружить или измерить сколь угодно хорошим прибором определённой конструкции.

§ 19. Элементы статистической теории теплоёмкости

Начиная с § 3, где введено понятие газокинетической температуры, мы полагали кинетическую энергию поступательного движения частицы равной $3kT/2$. Так как поступательное движение соответствует трём степеням свободы (по осям x , y и z), на одну степень свободы приходится энергия $kT/2$. В данном случае это очевидно из соображений симметрии, из равноправия и произвольности выбора направления осей, лишь бы они были взаимно перпендикулярны. Оказывается, это частный случай весьма общей закономерности:

На каждую степень свободы приходится кинетическая энергия, равная $kT/2$.

Проиллюстрируем это положение, называемое обычно законом равнораспределения энергии.

1° Поступательное движение. Рассмотрим сосуд с поршнем (рис. 19). Так как у поршня одна степень свободы, то и для молекул в данном случае интересна лишь одна составляющая скорости, которую мы и будем обозначать просто v .

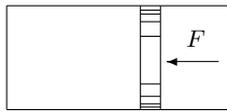


Рис. 19

1) **Г а з и п о р ш е н ь.** Пусть справа поршень удерживается некоторой постоянной силой, а левая часть сосуда заполнена газом с температурой T и соответствующей средней кинетической энергией движения по интересующей нас оси $mv^2/2 = kT/2$. Определим среднеквадратичную скорость поршня. Если подлетающая к поршню массы M молекула массы m имеет скорость v , а поршень — скорость u , то скорости после соударения молекулы v_1 и поршня u_1 определяется из законов сохранения импульса и энергии:

$$m(v_1 - v) = M(u - u_1); \quad m(v_1^2 - v^2) = M(u^2 - u_1^2).$$

Решая эту систему уравнений относительно v_1 , получаем

$$v_1 = \frac{2Mu - (M - m)v}{m + M}.$$

Средний квадрат скорости после соударения, очевидно, в равновесии должен быть равен $\langle v^2 \rangle$:

$$\langle v_1^2 \rangle = \langle v^2 \rangle = \frac{4M^2 \langle u^2 \rangle + (M - m)^2 \langle v^2 \rangle}{(m + M)^2}.$$

Здесь учтено, что $\langle vu \rangle = 0$ в силу статистической независимости этих величин. Отсюда получаем

$$\frac{M \langle u^2 \rangle}{2} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}.$$

2) **Р а з н ы е г а з ы.** Пусть силу, действующую на поршень справа, создаёт некоторый газ, масса молекул которого m^* отлична от массы

молекул «левого» газа. Рассматривая соударения этих «правых» молекул с поршнем, мы должны получить

$$\frac{m^* \langle (v^*)^2 \rangle}{2} = \frac{M \langle u^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2}.$$

3) Молекулы поршня. Импульс поршня — сумма импульсов молекул, из которых он состоит, т. е. в каждый момент времени $Mu = \sum m_i v_i$. Запишем средний квадрат импульса:

$$\langle (Mu)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum m_i v_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum m_i m_j v_i v_j \right\rangle = \sum m^2 \langle v_i^2 \rangle.$$

Последнее равенство справедливо в силу того, что скорости хаотического теплового движения молекул независимы и $\langle v_i v_j \rangle = 0$ для $i \neq j$. Отсюда получаем

$$M^2 \langle u^2 \rangle = Nm^2 \langle v^2 \rangle; \quad \frac{mv^2}{2} = \frac{kT}{2}.$$

2° Вращательное движение. Предположим, тело, состоящее из хаотически движущихся, но связанных между собой молекул, может вращаться. Рассмотрим момент импульса такого тела относительно какой-нибудь определённой оси $L = I\Omega$, где I — момент инерции тела относительно выбранной оси, а Ω — соответствующая угловая скорость. Снова вычислим средний квадрат, учтём независимость скоростей различных молекул (r_i — расстояние от оси до i -й молекулы):

$$\overline{(I\Omega)^2} = \overline{\left(\sum m_i r_i v_i \right)^2} = \sum m_i r_i^2 m_i \overline{v_i^2} = I m \overline{v^2} = IkT,$$

т. е. $I\Omega^2/2 = kT/2$.

3° Колебания. Поршень (рис. 19) удерживается справа пружиной, а слева — снова газ. Если время соударения молекулы с поршнем гораздо меньше периода свободных колебаний поршня на пружине, смещение поршня за время соударений будет пренебрежимо малым, энергия пружины практически не изменится, и все соотношения для соударения остаются в силе. Соответствующая кинетическая энергия окажется равной $kT/2$. Тут, однако, надо помнить, что полная энергия колебательной системы складывается из кинетической и потенциальной. Для гармонического осциллятора эти энергии в среднем равны, и всего на колебательную степень свободы должна приходиться энергия kT .

4° Теплоёмкость твёрдого тела. Внутри твёрдого тела атомы привязаны к постоянным местоположениям и могут участвовать только в колебаниях по трём взаимно перпендикулярным направлениям. Так как на колебательную степень свободы приходится энергия kT , теплоёмкость твёрдого тела в расчёте на число Авогадро атомов должна быть равной $3R$. Это так называемое правило Дюлонга и Пти, которое хорошо выполняется для большинства твёрдых тел.

5° Теплоёмкость газов. Молекулы одноатомных газов обладают только тремя поступательными степенями свободы, и вся их энергия равна $3kT/2$, а теплоёмкость в расчёте на моль — $3R/2$. У двухатомных газов появляются ещё две степени свободы — вращение вокруг двух осей, перпендикулярных оси молекулы и друг другу. Соответственно теплоёмкость двухатомного газа — $5k/2$ в расчёте на молекулу или $5R/2$ — в расчёте на моль. Для всех остальных газов возможны два варианта — линейные молекулы, как и двухатомные, имеют 5 степеней свободы, молекулы более сложной конфигурации — шесть, и их теплоёмкость равна $3R$. Стоит напомнить, что в данном случае имеется в виду теплоёмкость C_V , коэффициент пропорциональности между температурой и внутренней энергией. В случае твёрдого тела из-за крайне малого коэффициента теплового расширения теплоёмкости C_V и C_P практически неотличимы. Хотя чисто формально мы тоже указали C_V , а на практике измеряется C_P .

6° Теплоёмкость и флуктуации. Закон равнораспределения открывает ещё один путь расчёта флуктуаций. Изменения параметра, флуктуации которого нас интересуют, во многих случаях можно рассматривать как некоторую степень свободы, и тогда приходящаяся на неё кинетическая (а в случае колебаний — и потенциальная) энергия должна быть равна $kT/2$.

Поясним эту мысль на одном простом примере. Движение поршня (п. 1° настоящего параграфа) — это и есть флуктуации его скорости, ведь с чисто макроскопической точки зрения поршень в такой ситуации должен быть неподвижным.

Если поршень удерживается пружиной (п. 3°), средняя потенциальная энергия, связанная с флуктуациями, тоже должна быть равна $kT/2$, а это значит, что средний квадрат флуктуаций положения поршня окажется равным $\langle x^2 \rangle = kT/g$ (g — жёсткость пружины).

Наконец, отсюда можно получить флуктуации объёма газа, удерживаемого поршнем. Если сечение поршня равно S , то $\delta V = Sx$, а значит, $\langle (\delta V)^2 \rangle = S^2 kT/g$. Возвращающая сила, действующая на пор-

шень, равна

$$S \frac{dP}{dx} x = S^2 \frac{dP}{dV} x = -gx.$$

Если мы рассматриваем изотермические флуктуации, а значит, производную берем при постоянной температуре, то немедленно приходим к формуле (6.11).

7° Трудности классической теории теплоёмкости. Внешне очень логичная и глубоко обоснованная теория теплоёмкости, базирующаяся на принципе равномерного распределения, не выдержала проверки экспериментом.

1) **Проблема алмаза.** Твёрдые тела довольно хорошо подчиняются правилу Дюлонга и Пти. А почему, собственно, не абсолютно точно? Разве может быть у атома «примерно три» степени свободы? Да тут ещё углерод: графит имеет атомную теплоёмкость около R , как будто у него практически одна степень свободы, а теплоёмкость алмаза и вовсе равна $3R/4$.

2) **Многоатомные газы.** Собственно говоря, всё начинается уже с двухатомного газа. Почему молекула не вращается вокруг продольной оси? Чем принцип и ально эта степень свободы отличается от других? Неужто атом — и вправду материальная точка?

Почему невозможны колебания атомов относительно друг друга? Чем «провинилась» эта степень свободы, которая должна существовать, даже если атомы точечные?

С экспериментом совпадение тоже далеко не идеальное. Вот у азота $\gamma = 1,4$, как и полагается двухатомному газу. А у водорода — $1,41$, у хлора, наоборот, — $1,36$. Опять «примерно пять» степеней свободы?

Ещё хуже с углекислым газом CO_2 . Молекула у него линейная, полагалось бы иметь $\gamma = 1,4$. Даже у многоатомных газов с нелинейными молекулами должна быть $\gamma = 4/3$. А у CO_2 , оказывается, $\gamma = 1,30$!

3) **Парадокс Больцмана.** Пусть атом — неделимое и очень жёсткое образование. Но какие-то, пусть очень малые, его деформации возможны. А энергия, приходящаяся на степень свободы, согласно классическим представлениям, не зависит от «качества» этой самой степени свободы. Различных видов деформаций (так называемых «мод колебаний») можно придумать неопределённо много. Теплоёмкость любого отдельно взятого атома с этой точки зрения должна быть неопределённо большой. Это утверждение составляет содержание парадокса Больцмана.

Сейчас, когда мы знаем, что атом состоит из ядра и электронов, можно задаться вопросом: почему не надо учитывать степени свободы,

связанные с движением электронов, деформациями ядра, движениями нейтронов и протонов внутри ядра и т.д.?

В металлах свободные электроны во многом ведут себя подобно идеальному газу. Почему они не дают вклада в теплоёмкость?

4) **И з л у ч е н и е.** Любое хотя бы сколько-нибудь нагретое тело излучает электромагнитные волны. Поскольку волны могут иметь любую длину волны, любую частоту, число соответствующих степеней свободы бесконечно. И если можно не особенно обращать внимание на парадокс Больцмана, пока мы говорим о веществе, если можно как-то постулировать дискриминацию тех или иных степеней свободы молекул, то с излучением ничего не получается. В лучшем случае удаётся доказать, что это число степеней свободы счётно, но конечным оно, по-видимому, быть не может. Более того, с увеличением частоты растёт число степеней свободы на единичный интервал частот [Д 15]. Так как переход к более высоким частотам соответствует сдвигу в фиолетовую часть видимого спектра, а затем и далее, эта ситуация с лёгкой руки Эренфеста получила название «ультрафиолетовой катастрофы». Это, действительно, была катастрофа классической физики, и именно в связи с ней впервые проникли в науку идеи квантовой физики.

§ 20. Некоторые квантовые эффекты

Ультрафиолетовая катастрофа и линейчатые спектры излучения газов — два явления, попытки объяснения которых привели к созданию квантовой теории. Парадокс Больцмана находился где-то на втором плане. Тем не менее именно квантовые представления позволили снять все трудности теории теплоёмкости вещества.

Не имея возможности последовательно изложить основы квантовой теории, мы отметим и проиллюстрируем лишь те её положения, которые имеют более или менее непосредственное отношение к разрешению трудностей классической теории теплоёмкости.

1º Квантование энергии и теплоёмкость. Основная особенность квантовых представлений с интересующей нас точки зрения — дискретность энергетического спектра микросистем. Энергия частицы не может иметь произвольного значения, возможны только некоторые избранные, разрешённые её значения.

1) **С т а т и с т и ч е с к а я с у м м а.** Для начала рассмотрим крайний случай — у частицы два возможных значения энергии. Таким энергетическим спектром обладает электрон в магнитном поле: магнитный момент электрона $\vec{\mu}$ может быть ориентирован по полю \vec{B} или

против поля, разность энергий в этих состояниях: $\varepsilon = \mu B - (-\mu B) = 2\mu B$. Заселённости верхнего уровня N_2 и нижнего N_1 связаны формулой Больцмана:

$$N_2 = N_1 e^{-\varepsilon/kT}.$$

Учитывая, что $N_1 + N_2 = N$ — полному числу частиц, получаем заселённость верхнего уровня:

$$N_2 = \frac{N}{1 + e^{\varepsilon/kT}}.$$

Принимая за начало отсчёта энергию нижнего уровня ($\varepsilon_1 = 0$) находим полную энергию взаимодействия с магнитным полем для N молекул

$$E = \frac{\varepsilon N}{1 + e^{\varepsilon/kT}}.$$

При малых температурах ($T \rightarrow 0$) можно пренебречь единицей в знаменателе, и тогда после дифференцирования по температуре получим для теплоёмкости (приходящийся на рассматриваемую степень свободы)

$$C = kN \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 e^{-\varepsilon/kT}. \quad (6.13)$$

Мы видим, что при низких температурах теплоёмкость оказывается экспоненциально малой и становится заметной лишь тогда, когда kT по порядку величины приближается к ε .

Отметим, что при больших T энергия в данном случае стремится к пределу, равному $\varepsilon N/2$, а теплоёмкость вновь стремится к нулю. Однако это — свойство систем с ограниченным спектром. У «нормальных» степеней свободы — поступательной, вращательной, колебательной — число возможных состояний, число уровней энергии, бесконечно. В таких случаях срабатывает принцип соответствия Бора: при больших квантовых числах (в данном контексте — при большом числе «задействованных» уровней) квантовые соотношения должны переходить в классические. Теплоёмкость — в классическую, определяемую теоремой о равномерном распределении.

Проще всего это можно проиллюстрировать на примере гармонического осциллятора — системы с эквидистантными энергетическими уровнями $\varepsilon_n = n\varepsilon$.

Строго говоря, энергия невозбуждённого состояния осциллятора с собственной частотой ω в силу соотношения неопределённостей не может быть равной нулю. Расчёт даёт для «нулевой энергии» значение

$\hbar\omega/2$, и тогда $\varepsilon_n = n\hbar\omega + \hbar\omega/2$. Но мы просто перенесем начало отсчёта энергии или, иными словами, будем рассчитывать энергию возбуждения осциллятора.

Средняя энергия системы с уровнями ε_i равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_i \varepsilon_i N_0 e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i N_0 e^{-\beta\varepsilon_i}},$$

где, очевидно, $\beta = 1/kT$.

Сумма, остающаяся в знаменателе после сокращения на N_0 , $Z = \sum e^{-\beta\varepsilon_i}$ содержит важные сведения о системе и носит специальное название — *статистическая сумма (статсумма)*.

В частности, непосредственно из определения среднего значения случайной величины нетрудно усмотреть, что

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad \text{а} \quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}.$$

Таким образом, знание статсуммы позволяет рассчитать флуктуации энергии некоторой подсистемы. Действительно,

$$\begin{aligned} D_\varepsilon &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} (-\bar{\varepsilon}) = \frac{\partial(-\bar{\varepsilon})}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = C kT^2. \end{aligned}$$

Под теплоёмкостью здесь подразумевается, очевидно, теплоёмкость подсистемы (системы), энергия которой отличается от равновесной. При этом должны быть выполнены два условия: во-первых, подсистема должна составлять малую часть системы (система должна находиться в контакте с достаточно большим термостатом) и во-вторых, не должен меняться её энергетический спектр. Второе условие чаще всего сводится к требованию неизменности объёма, и, следовательно, в последней формуле должна фигурировать теплоёмкость C_V .

Теперь вернёмся к квантовому гармоническому осциллятору. Для него статистическая сумма выглядит как бесконечная геометрическая прогрессия, знаменатель которой меньше единицы, а такая прогрессия легко суммируется:

$$Z = \sum_n e^{-nh\nu/kT} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

В общем случае для теплоёмкости получаем

$$C = k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}.$$

Если $h\nu \gg kT$, т. е. температура гораздо меньше величины $\Theta = h\nu/k$, называемой характеристической температурой, в знаменателе можно пренебречь единицей, и мы приходим к формуле (6.13), которую мы получили для двухуровневой системы:

$$C = k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT},$$

если же, наоборот, $T \gg \Theta$ и $h\nu \ll kT$, полагая в знаменателе $e^{h\nu/kT} = 1 + h\nu/(kT)$, приходим к классическому результату: $C = k$ (для одного осциллятора), что в расчёте на моль даёт теплоёмкость колебательной степени свободы, равную R .

В случае непрерывного спектра «статсумма», естественно, обращается в интеграл. Например, для потенциальной энергии молекулы газа, находящегося в поле тяжести, имеем

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) dh = \frac{kT}{mg} = \frac{1}{mg\beta},$$

откуда

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = kT,$$

и для дополнительной теплоёмкости получаем величину k на молекулу или R на моль.

2) Вращательная энергия. При вращательном движении квантуется момент импульса, причём характерным масштабом квантования является величина $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Ступенька энергетического спектра по порядку величины равна $\hbar^2/2I$. Принимая типичные значения массы атомов $m \simeq 10^{-25}$ кг и размеров молекулы 10^{-10} м, получаем оценку момента инерции $I \simeq 10^{-45}$ кг·м² и энергии $\varepsilon \simeq 10^{-23}$ Дж $\simeq 10^{-4}$ эВ, что соответствует kT при $T \simeq 1$ К (полезно запомнить соотношение $kT = 1$ эВ при $T = 11602$ К $\simeq 10^4$ К).

Таким образом, при температурах, заметно превышающих 1 К, квантовые эффекты для вращательного движения несущественны, и соответствующий вклад в теплоёмкость ведёт себя вполне классическим образом.

Однако этот расчёт мы провели как раз для оси, перпендикулярной оси молекулы. Что касается продольной оси, то соответствующий момент инерции определяется в основном электронной оболочкой. Масса электрона примерно в 2000 раз меньше массы нуклона, соответствующий момент инерции меньше в 4000 раз (электронов, как и протонов, примерно вдвое меньше, чем нуклонов), характерная температура составляет тысячи градусов, и именно при такой температуре вращение вдоль продольной оси вносило бы заметный вклад в теплоёмкость. Но, увы, при столь высоких температурах все молекулы распадаются на отдельные атомы.

3) **К о л е б а т е л ь н а я э н е р г и я.** Характерный масштаб разницы уровней энергии колебаний молекул лежит в пределах примерно от 0,1 эВ до 1 эВ. Для большинства молекул ($\varepsilon \simeq 1$ эВ) колебательные степени свободы можно не учитывать — они ещё не возбуждены. А вот как раз у углекислого газа характерная температура составляет всего сотни градусов, колебательные степени свободы ещё не очень похожи на классические, но не учитывать их вклад в теплоёмкость уже нельзя.

Подобная ситуация складывается и с теплоёмкостью твёрдых тел. Так же у большинства из них характерные (так называемые «дебаевские» — по имени физика, разработавшего подробную теорию теплоёмкости твёрдых тел) температуры составляют десятки градусов, и при комнатных температурах теплоёмкость подчиняется правилу Дюлонга и Пти. Алмаз имеет очень жёсткую решётку, ступеньки в его энергетическом спектре большие — до 1 эВ, и поэтому его теплоёмкость заметно меньше классической. У графита же, с его слоистой структурой, колебания вдоль слоёв почти не возбуждены, а связи между слоями — мягкие, соответствующие кванты энергии невелики, эта степень свободы возбуждена практически полностью. Отсюда и значение теплоёмкости графита, немного превышающее R .

4) **В о з б у ж д е н и е э л е к т р о н о в.** В атомах и молекулах энергия возбуждения электронов составляет обычно величину порядка одного или нескольких электронвольт. Так, энергия кванта видимого света — $2 \div 3$ эВ. В газоразрядной трубке в возбуждённом состоянии в каждый момент времени находится всего триллионная доля атомов. Этого достаточно, чтобы работала неоновая реклама, чтобы изучать спектр излучения атомов. Но вкладом в теплоёмкость можно пренебречь.

2º Особенности квантовой статистики. Кроме квантования энергии самое непосредственное отношение как к теории теплоёмкости, так и к основам статистической физики в целом имеют два фундаменталь-

ных положения квантовой теории: принцип неразличимости микрочастиц и запрет Паули.

1) **Н е р а з л и ч и м о с т ь . Б о з о н ы .** Микрочастицы неразличимы. Нельзя сказать, что в первой ячейке (§ 16) находятся частицы A и B , а во второй — частица C . Можно только говорить о наличии двух частиц в первой ячейке, одной частицы во второй и т.д.

Это несколько видоизменяет наиболее вероятное распределение. Вместо формулы (5.15) при этом получается

$$N_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1}. \quad (6.14)$$

Это — так называемое распределение Бозе–Эйнштейна. Подчиняющиеся ему частицы называется бозонами; бозонами являются частицы с собственным моментом импульса, кратным \hbar , или, как говорят, с целым спином.

2) **П р и н ц и п П а у л и . Ф е р м и о н ы .** Ещё одно отличие в поведении от классических частиц проявляется у частиц с полуцелым спином, т. е. у таких, момент импульса которых составляет нечётное число $\hbar/2$.

Оказывается, в одном квантовом состоянии не может находиться более одной такой частицы — это и есть так называемый запрет или принцип Паули. В этом случае справедлива статистика Ферми–Дирака, и числа заполнения для фермионов подчиняются формуле

$$N_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1}. \quad (6.15)$$

Молекулы идеального газа могут быть бозонами или фермионами, но в любом случае они подчиняются квантовым законам. Почему же получаются правильные результаты, если расчёт ведётся по классическим формулам?

3° Квантование поступательного движения. Часто говорят, что поступательное движение не квантуется. Это не совсем верно, если не сказать совсем неверно. Верно другое — квантование поступательного движения почти никогда не приходится учитывать.

Вспомним рассуждения п. 1° из § 17. Одна квантовая ячейка, одно квантовое состояние занимает в шестимерном фазовом пространстве объём h^3 . Типичное значение энергии молекулы при температуре, близкой к комнатной, $(1/40)$ эВ = $4 \cdot 10^{-21}$ Дж. Для молекул воздуха это соответствует импульсу $p \simeq 2 \cdot 10^{-23}$ кг·м/с. В расчёте на кубометр

имеем $(p/h)^3 \simeq 3 \cdot 10^{31}$ ячеек. И в таких ячейках имеется около $3 \cdot 10^{25}$ молекул. Среднее число заполнения порядка 10^{-6} . Экспоненциальный член в (6.13) или (6.14) в миллион раз превышает единицу, этой последней смело можно пренебречь, и от одной из квантовых статистик мы возвращаемся к статистике Больцмана. Вот если остудить газ (при неизменной плотности) что-нибудь до 0,01 К, квантовые эффекты заработали бы в полную силу.

4° Электронный газ в металлах. Мы уже упоминали, что электроны проводимости в металлах ведут себя во многом подобно идеальному газу. Но здесь ярко проявляются особенности квантовой статистики, конкретно — статистики Ферми–Дирака. Масса электронов примерно в $6 \cdot 10^4$ раз меньше массы молекулы воздуха. Соответственно в фазовом объёме, ограниченном типичным для комнатной температуры значением импульса, в случае электронов имеется около $3 \cdot 10^{24}$ ячеек на кубометр.

Но в кубометре металла около 10^{28} электронов, да к тому же они — фермионы. Для них число заполнения не может превышать единицы, и уж никак не может быть порядка 10^3 . Выход один — электроны заполняют фазовые ячейки, пока не поместятся все, в каждой ячейке по одному. Точнее, в каждой ячейке, имеющей объём h^3 , может поместиться два электрона. Они при этом должны иметь противоположные направления спинов (моментов импульса), и тогда их квантовые состояния именно этим и отличаются.

Получается, что даже при абсолютном нуле температуры существуют электроны проводимости с энергией, соответствующей примерно $6 \cdot 10^4$ К. Точнее, при $T = 0$ К как раз все ячейки до энергий, соответствующих $6 \cdot 10^4$ К, заполнены, а остальные пусты. Этот сильно перегретый газ, однако, не может отдать энергию, например, кристаллической решётке. Для этого необходимо, чтобы отдающий энергию электрон опустился на более низкий энергетический уровень, попал в ячейку с меньшей энергией, а они все заняты.

Итак, уже при абсолютном нуле электронный газ нагрет до десятков тысяч градусов. Поэтому он почти не воспринимает отличие нуля, допустим, от 300 К, поэтому он не даёт вклада в теплоёмкость металла.

Впрочем, при малых температурах ($T \lesssim 1$ К) теплоёмкость решётки становится пренебрежимо малой — она убывает как T^3 и тогда сравнительно слабо (пропорционально T) зависящая от температуры электронная теплоёмкость определяет теплоёмкость металла в целом.

5° Теорема Нернста. В 1906 году было сформулировано положение, получившее название тепловой теоремы Нернста. Суть его сводилась

к тому, что энтропия вещества при стремлении температуры к абсолютному нулю стремится к определённом пределу. Раз это так, мы без нарушения общности можем приписать этому пределу нулевое значение, и тогда теорема принимает форму:

При стремлении температуры к нулю энтропия любого тела стремится к нулю.

Эта так называемая «теорема» недоказуема на основе остальных положений термодинамики, она собственно представляет собой аксиому, некоторый дополнительный постулат, и поэтому носит ещё название третьего начала термодинамики.

Аргументация в пользу этого положения сводилась к следующему рассуждению. Попробуем вычислить изменение энтропии при переходе от абсолютного нуля к какой-то конечной температуре. Пусть для определённости процесс происходит при постоянном объёме (с тем же успехом можно взять и изобару, и любой другой достаточно определённый процесс). Тогда нам надо вычислить интеграл

$$S(T) - S(0) = \int_0^T C_v \frac{dT}{T}.$$

Этот интеграл должен сходиться — в этом и состоит первая часть утверждения Нернста. Для этого, в частности, необходимо, чтобы теплоёмкость при стремлении температуры к нулю убывала и убывала достаточно быстро.

Кроме того, надо постулировать, что любые переходы из одного состояния в другое при абсолютном нуле происходят без изменения энтропии. Иначе неясно, к одному ли пределу стремится энтропия при различных способах перехода к абсолютному нулю.

Теорема Нернста получает естественное объяснение в квантовой теории. Во-первых, снимается противоречие с законом равномерного распределения, который требовал постоянства теплоёмкости, по крайней мере, теплоёмкости при постоянном объёме. Во-вторых, при абсолютном нуле температуры система должна находиться в состоянии с минимально возможной энергией (бозоны — все на самом нижнем энергетическом уровне, фермионы заполняют необходимое количество наиболее низких энергетических уровней).

Если теперь учесть, что очень важно, принцип тождественности, неразличимости микрочастиц, мы получаем одно единственное состояние для системы, находящейся при абсолютном нуле температуры.

Статистический вес обращается в единицу, энтропия становится равной нулю [Д 16].

★ ★ ★

Статистическая физика объявляет вероятностными общее и второе начала термодинамики. Система не обязательно пойдёт к равновесию — такое развитие событий только наиболее вероятно. Система, пришедшая в равновесие, не находится всегда в наиболее вероятном состоянии — её параметры флуктуируют около наиболее вероятных значений.

Однако, вероятность того, что система пойдёт не к равновесию, а от него, вероятность ощутимых флуктуаций быстро падают с ростом числа подсистем, составляющих систему.

Для системы, сколько-нибудь претендующей на роль макроскопической, эти вероятности становятся столь ничтожными, что законы термодинамики вполне можно считать динамическими.

Статистические закономерности приводят к закону равномерного распределения кинетической энергии по степеням свободы, что открывает возможность расчёта, в частности, теплоёмкостей газов и твёрдых тел.

Отступления от закона равномерного распределения объясняются влиянием квантовых закономерностей.

ГЛАВА VII

Процессы переноса

Общее начало термодинамики утверждает, что система приходит в равновесие, если она изолирована или находится в неизменных внешних условиях. Последний вариант, однако, нуждается в уточнении. Следует добавить — в неизменных и однородных внешних условиях. Если, например, температура на границе системы не меняется со временем, но различна в разных точках границы, в системе установится некоторое стационарное, но не равновесное состояние. Температура в каждой точке системы тоже со временем не будет меняться (после более или менее длительного переходного процесса), но в разных точках она будет различной. Нельзя говорить о температуре системы, а значит, равновесия в системе не будет. Будет происходить стационарный процесс переноса тепла через систему.

В основном именно на стационарных процессах переноса мы остановимся в настоящей главе. Если условия на границе системы, а следовательно, и в самой системе, меняются достаточно медленно, процессы переноса можно считать квазистационарными. К таким процессам во многом применимы законы стационарных процессов.

Отметим, что равновесие в неизолированной системе, например, в системе, помещённой в термостат, предполагает равновесие с термостатом. Но состояние термостата не будет изменяться лишь в том случае, когда он в свою очередь находится в равновесии со всеми взаимодействующими с ним телами. Таким образом, рассуждая последовательно, мы неизбежно приходим к выводу, что равновесие, строго говоря, возможно вообще лишь в замкнутых системах.

Впрочем, не стоит забывать замечание Гиббса о необходимости, «хотя бы отчасти, находиться в здравом рассудке».

§ 21. Типы процессов переноса

Рассмотрим три основных типа процессов переноса: диффузию —

перенос вещества, вязкость (внутреннее трение) — перенос импульса, теплопередачу — перенос тепла (энергии).

1° Диффузия. Полное равновесие в системе предполагает, кроме всего прочего, тождественность состава вещества во всем объёме системы. Если в каком-то объёме окажется избыток некоторого компонента, то за счёт теплового движения молекул будет происходить выравнивание концентраций вплоть до достижения однородности состава по всему объёму. Пойдёт процесс диффузии.

Стационарный процесс диффузии можно осуществить, например, в трубке, один конец которой опущен в достаточно большой сосуд с водой (вблизи поверхности воды будут практически насыщенные пары), а другой — обдувается относительно сухим воздухом (рис. 20).

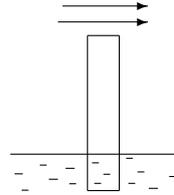


Рис. 20

Макроскопическим результатом стационарного процесса диффузии является поток частиц в направлении пониженной их концентрации. Причём, как показывает опыт, количество частиц, пересекающих единичную площадку в единицу времени — плотность потока частиц — пропорционально скорости изменения концентрации по соответствующей координате. В одномерном случае закон Фика записывается, следовательно, следующим образом:

$$\dot{N} = -D \frac{dn}{dx}. \quad (7.1)$$

В общем случае, в трёхмерном пространстве, следует писать

$$\dot{N} = -D \nabla n \equiv -D \operatorname{grad} n \equiv -D \left(\vec{i} \frac{\partial n}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial n}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial n}{\partial z} \right),$$

где D — коэффициент пропорциональности между градиентом концентрации и потоком — называется коэффициентом диффузии.

2° Вязкость. С механизмом передачи импульса за счёт тангенциальных напряжений в жидкости мы знакомы по курсу механики. Напомним закон Ньютона: если составляющая скорости по оси x меняется вдоль оси y , то на площадке, перпендикулярной оси y , в направлении x возникает напряжение

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{du_x}{dy}. \quad (7.2)$$

Коэффициент η носит название вязкость, или коэффициент вязкости, или динамический коэффициент вязкости. Мы познакомимся ещё с несколько иной характеристикой вязких свойств жидкости или газа — кинематическим коэффициентом вязкости ν .

3° Теплопередача. Передача тепла может осуществляться с помощью различных механизмов.

Все тела, температура которых отлична от абсолютного нуля, излучают электромагнитные волны. При комнатной температуре это в основном излучение инфракрасного диапазона. Таким образом происходит *лучистый теплообмен*.

В кастрюле, стоящей на огне, в первую очередь нагреваются нижние порции воды, их плотность падает, они всплывают и отдают окружающему воздуху часть полученного тепла — происходит передача теплоты за счёт конвекции (заметим, что конвекция может также служить альтернативным молекулярной диффузии механизмом выравнивания концентраций).

Мы в основном сосредоточимся на теплопроводности, на молекулярной теплопроводности, т. е. на передаче тепла за счёт движения отдельных молекул, без возникновения макроскопических потоков вещества. В стационарном случае плотность потока тепла (количество теплоты, протекающее через единицу поверхности в единицу времени) определяется *законом Фурье*:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (7.3)$$

где κ — коэффициент теплопроводности. (В трёхмерном случае, естественно, $q = -\kappa \nabla T$.)

§ 22. Коэффициенты переноса в газах

Тепловые скорости молекул при комнатной температуре составляют сотни метров в секунду. Между тем если мы откроем пробирку даже с очень сильно пахнущим веществом, то на расстоянии в несколько метров запах будет ощутим в лучшем случае через минуту-другую, а никак не через сотые доли секунды (если нет сквозняка, т. е. отсутствует конвекция). Конечно, дело в том, что молекулы по пути к нам многократно сталкиваются с молекулами воздуха, движутся отнюдь не по прямой, а по весьма и весьма запутанной траектории.

1° Длина свободного пробега. Рассмотрим поток частиц, занимающий единичное сечение, который входит в сосуд с газом (рис. 21). Какое

расстояние пройдут частицы до соударения? Если концентрация молекул в сосуде n , в слое толщины dx находится ndx молекул. Соударение состоится, если центр частицы пройдёт от центра какой-либо молекулы на расстоянии, не превышающем сумму радиусов частицы и молекулы. Если летят такие же молекулы (мы их называем «частицами» просто, чтобы отличать молекулы потока от молекул газа, уже находившихся в сосуде), то в слое dx испытают соударения частицы, попавшие на «загороженную» площадь σndx , где эффективное сечение столкновения $\sigma = \pi d/2$ (d — диаметр молекулы). Такой же процесс выбывания частиц из потока будет происходить и в каждом следующем слое. Если до какого-то сечения x дошло N частиц, изменение их числа в слое dx (число соударений) равно отношению «затенённой» площади к полной (принятой нами за единицу):

$$\frac{dN}{N} = -\sigma ndx. \tag{7.4}$$

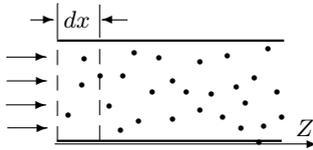


Рис. 21

После интегрирования получим, что из начального числа частиц N_0 до сечения x дойдёт $N = N_0 \exp(-\sigma nx)$ частиц.

Среднее расстояние, которое пройдёт частица до соударения, подсчитанное обычным порядком:

$$\bar{x} = \frac{\int_0^{\infty} x N_0 e^{-\sigma nx} \sigma n dx}{\int_0^{\infty} N_0 e^{-\sigma nx} \sigma n dx} = \frac{1}{\sigma n} = \lambda, \tag{7.5}$$

называется (средней) длиной свободного пробега.

Заметим, что вычисление λ аналогично вычислению среднего значения энергии через статсумму. Действительно, введём обозначения:

$$\beta_X = \sigma n, \quad Z_X = \int_0^{\infty} e^{-\sigma nx} dx = \frac{1}{\sigma n} = \frac{1}{\beta_X}.$$

Тогда

$$\langle x \rangle = \lambda = -\frac{1}{Z_X} \frac{\partial Z_X}{\partial \beta_X} = \frac{1}{\sigma n}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{1}{Z_X} \frac{\partial^2 Z_X}{\partial \beta_X^2} = 2\lambda^2.$$

Если твёрдо придерживаться модели упругих шариков, следует принять несколько иную формулу:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}. \quad (7.6)$$

В пользу множителя $\sqrt{2}$ можно привести следующую аргументацию. При скорости теплового движения \bar{u} частица от соударения до соударения летит время $\tau = \lambda/\bar{u}$. Иначе, $\lambda = \bar{u}\tau$. Но молекулы, с которыми она сталкивается, тоже движутся со скоростью \bar{u} , и, значит, относительная скорость частицы и молекулы равна $\bar{u}\sqrt{2}$. (Нетрудно показать, что $\bar{u}_{\text{отн}}^2 = \overline{(u_1 - u_2)^2} = \overline{u_1^2} + \overline{u_2^2} - 2\overline{u_1 u_2} = 2\overline{u^2}$. Считая, что $\bar{u} \propto \sqrt{\langle u^2 \rangle}$, приходим к множителю $\sqrt{2}$.) Время свободного пробега определяется относительным движением молекул, а смещение частицы (за время пробега) — её скоростью \bar{u} , т. е. $\lambda = \bar{u}\tau = \bar{u}(1/\sigma n \bar{u}_{\text{отн}}) = 1/\sqrt{2}\sigma n$.

Здесь уместен некоторый комментарий. Формула (7.6) действительно точнее, чем (7.5), в рамках модели упругих шариков определённого размера, взаимодействующих лишь при соприкосновении. Всё это не слишком похоже на структуру и поведение реальных молекул. Иллюстрацией условности понятия «диаметр молекулы» может служить такой факт. Сечение и диаметр молекул можно, как мы увидим чуть ниже, рассчитать из коэффициентов переноса, например, κ и D ; можно также измерить плотность сжиженного газа ρ и рассчитать размер молекул. В табл. 4 приведены соответствующие результаты для аргона.

Т а б л и ц а 4

Исходная величина	κ	D	ρ
d ($\text{\AA} = 10^{-10}$ м)	2,86	3,82	4,15
σ (относительные единицы)	1	1,73	2,11

Условность понятий «диаметр», «сечение» молекулы, в ещё большей степени — понятия «длина свободного пробега» снимают необходимость аргументации в пользу выбора весьма простой модели, используемой ниже для расчёта коэффициентов переноса. Традиционные

значения численных множителей в соответствующих формулах сохраняются для единообразия, чтобы избежать бессмысленных пересчётов при сравнении данных, полученных разными авторами.

Насколько молекулы не похожи на упругие шарики, можно судить хотя бы по тому факту, что сечение столкновения меняется с температурой. Вспомним газ Ван-дер-Ваальса. Молекулы реального газа взаимодействуют на любом расстоянии, правда, это взаимодействие быстро убывает с ростом расстояния. Довольно хорошо взаимодействие молекул описывается так называемым потенциалом Ленарда–Джонса: для потенциальной энергии взаимодействия двух молекул принимается полуэмпирическая формула $\varepsilon = a_1/r^{12} - a_2/r^6$ или $\varepsilon = \varepsilon_0[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$.

Потенциал Ван-дер-Ваальса — упрощённый потенциал Ленарда–Джонса. При больших расстояниях r между центрами молекул сохраняется лишь второй член формулы, а при расстояниях, меньших, чем то, на котором потенциал Ленарда–Джонса обращается в ноль, энергия принимает бесконечное значение. В рамках модели Ван-дер-Ваальса можно получить достаточно простое выражение для сечения в зависимости от температуры, формулу Сазерленда $\sigma = \sigma_0(1 + S/T)$. Физический смысл формулы ясен: при больших температурах (больших тепловых скоростях) соударение возможно лишь тогда, когда молекула изначально нацелена в область сечения σ_0 ; если же молекула движется медленно, силы притяжения, действующие со стороны «цели», могут привести к соударению и в том случае, когда вначале «прицел был не очень верным».

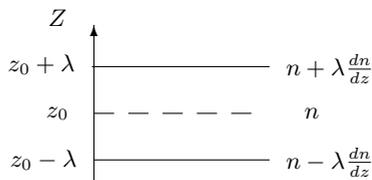


Рис. 22

2º Коэффициент диффузии. Рассмотрим стационарный процесс диффузии некоторого газа в смеси. Выберем ось z по направлению градиента концентрации, т. е. по направлению наибольшей скорости её возрастания. Рассмотрим единичную площадку, перпендикулярную оси z , в области, где концентрация диффундирующего газа равна n (рис. 22). Подсчитаем поток газа через площадку.

За время свободного пробега через площадку снизу пройдут молекулы, находящиеся к началу отсчёта времени на расстоянии, не превышающем λ . Пусть концентрация растёт вдоль оси z и известна скорость её роста dn/dz , тогда на расстоянии λ «ниже» по оси z концентрация равна $n - \lambda dn/dz$. В интересующем нас направлении движется, грубо говоря, шестая часть молекул. Итак, «снизу» пройдёт $N_1 = \frac{\tau \bar{u}}{6} (n - \lambda \frac{dn}{dz})$ молекул. Сверху в направлении, противоположном оси z , пройдёт, очевидно, $N_2 = \frac{\tau \bar{u}}{6} (n + \lambda \frac{dn}{dz})$ молекул. Общая плотность потока получается равной

$$\frac{(N_1 - N_2)}{\tau} = \dot{N} = -\frac{1}{3} \lambda \bar{u} \frac{dn}{dz}. \quad (7.7)$$

Сравнивая (7.7) и (7.1), получаем выражение для коэффициента диффузии в газе:

$$D = \frac{\lambda \bar{u}}{3}. \quad (7.8)$$

1) **С а м о д и ф ф у з и я**. При выводе коэффициента диффузии мы не разбирались, какая длина свободного пробега имеется в виду, что за сечения должны войти в соответствующее выражение. Проще всего этот вопрос решается в случае самодиффузии, т. е. в том случае, когда газ диффундирует «сам в себе». Размеры всех молекул одинаковы, все понятно. Наблюдать такой процесс на буквально одинаковых молекулах, конечно, невозможно. Тем не менее диффузию веществ, молекулы которых по интересующим нас характеристикам не отличаются от молекул «среды», наблюдать можно. Для этого надо к какому-либо газу, ядра атомов которого находятся в обычном, невозбуждённом состоянии, подмешать тот же газ, полученный из другого вещества в результате радиоактивного распада. В таких случаях ядра так называемого дочернего вещества часто находятся в возбуждённом состоянии и при переходе в основное состояние излучают гамма-кванты, по которым и можно регистрировать концентрацию примеси, её изменение в различных областях — диффузию.

Часто можно встретить утверждение, что самодиффузия осуществляется при диффузии радиоактивного изотопа в нерадиоактивном изотопе того же вещества. Это не вполне точно. Если диффундируют два разных изотопа, то их массы, а значит, и тепловые скорости различны. Если это различие относительно невелико, в силу химической тождественности изотопов процесс с хорошим приближением моделирует самодиффузию.

2) **В з а и м н а я д и ф ф у з и я г а з о в**. В случае взаимной диффузии различных газов ситуация осложняется. Достаточно

просто обстоит дело, если концентрация одного из веществ с самого начала везде достаточно мала. Тогда молекулы примеси (как и молекулы основного газа) сталкиваются преимущественно с молекулами основного газа. Сечение определяется полусуммой диаметров двух различных молекул.

Если концентрации газов сравнимы, надо для каждого вычислять некоторое средневзвешенное сечение, учитывающее относительные концентрации компонентов, и это сечение будет меняться в пространстве и времени. Надо учесть и различие \bar{u} .

В общем понятно, что рассчитанные таким образом коэффициенты диффузии, к примеру, гелия в воздухе и воздуха в гелии — величины несовпадающие. Это не значит, конечно, что, если соединить сосуды с гелием и воздухом, гелий быстрее будет переходить в «чужой» сосуд, чем воздух. Тогда возникла бы разность суммарных концентраций, разность давлений. А давления, как известно, выравниваются гораздо быстрее, чем происходит диффузия. Поэтому при достаточно подробном анализе поведения смеси газов при наличии градиента относительной их концентрации, безусловно, надо накладывать дополнительное условие постоянного равенства давления во всех частях системы. В результате, очевидно, экспериментально замеренные коэффициенты взаимной диффузии двух газов в каждом конкретном опыте окажутся равными, но эти равные друг другу значения зависят от относительной концентрации компонентов.

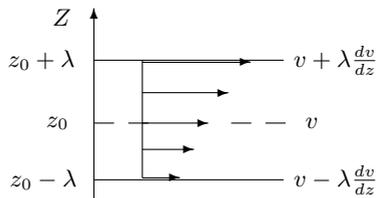


Рис. 23

3° Коэффициент вязкости. Если в газе существует направленное движение, скорость каждой молекулы можно представить как векторную сумму скорости направленного движения v и тепловой скорость \bar{u} . Выберем ось z в направлении увеличения скорости «организованного» движения газа (рис. 23). Это направление по предположению перпендикулярно самой скорости. Рассуждаем примерно так же, как в предыдущем пункте. Снизу, из плоскости $z_0 - \lambda$, в единицу времени на единицу площади придёт $n\bar{u}/6$ молекул с импульсом $m(v - \lambda dv/dz)$,

сверху — такое же число молекул с импульсом $m(v + \lambda dv/dz)$. Плотность потока импульса, т. е. тангенциальное напряжение получается равным

$$\tau = \frac{mn\bar{u}}{6} \left[\left(v - \lambda \frac{dv}{dz} \right) - \left(v + \lambda \frac{dv}{dz} \right) \right] = -\frac{mn\bar{u}\lambda}{3} \frac{dv}{dz}.$$

Сравнивая это выражение с формулой (7.2), имеем

$$\eta = \frac{mn\bar{u}\lambda}{3} = \rho \frac{\bar{u}\lambda}{3}. \quad (7.9)$$

4° Коэффициент теплопроводности. Полностью аналогичные рассуждения требуются и для расчёта коэффициента теплопроводности. Каждая молекула, приходящая из области с более низкой температурой, приносит энергию $C_v^1(T - \lambda dT/dz)$, где C_v^1 — теплоёмкость при постоянном объёме в расчёте на одну молекулу; соответственно, молекулы, идущие из более нагретой области, несут энергию $C_v^1(T + \lambda dT/dz)$. Плотность потока тепла получаем равной

$$q = \frac{n\bar{u}}{6} C_v^1 \left[\left(T - \lambda \frac{dT}{dz} \right) - \left(T + \lambda \frac{dT}{dz} \right) \right] = -\frac{nC_v^1 \lambda \bar{u}}{3} \frac{dT}{dz}.$$

Сравнивая с (7.3), получаем коэффициент теплопроводности

$$\kappa = \frac{nC_v^1 \lambda \bar{u}}{3} = C_v^{\text{об}} \frac{\lambda \bar{u}}{3} = \rho C_v^{\text{уд}} \frac{\lambda \bar{u}}{3}, \quad (7.10)$$

где введены очевидные обозначения $C_v^{\text{об}}$ — теплоёмкость при постоянном объёме в расчёте на единицу объёма газа (объёмная теплоёмкость) и $C_v^{\text{уд}}$ — то же в расчёте на единицу массы (удельная теплоёмкость).

Если мы поделим η на ρ , а κ на $\rho C_v^{\text{уд}}$, получим некоторые новые характеристики: кинематический коэффициент вязкости $\nu = \eta/\rho$ и коэффициент температуропроводности $\chi = \kappa/\rho C_v^{\text{уд}}$. Смысл этих коэффициентов мы рассмотрим в следующем параграфе. А сейчас отметим, что в газах (и только в газах!) коэффициенты переноса D , ν и χ совпадают: $D = \nu = \chi = \lambda \bar{u}/3$. Конечно, это совпадение в рамках выбранной модели расчёта коэффициентов переноса не случайно. Насколько такое положение соответствует реальности, можно судить, в частности, по табл. 4.

5° Разреженные газы. Полученные выше соотношения справедливы лишь тогда, когда можно рассматривать только соударения между молекулами. Если длина свободного пробега, рассчитанная по формулам (7.5), (7.6), становится сравнимой с некоторыми характерными

размерами l , ограничивающими область, принадлежащую газу, анализ процессов переноса должен быть изменен на качественном уровне.

Сравнительно прост для анализа случай, когда длина пробега, вернее, величина $1/\sigma n$, значительно превышает размеры сосуда с газом. Примером может служить промежуток между стенками термоса, откачиваемый до давления порядка $10^{-1} \div 10^{-3}$ Па. При условии $\lambda \ll l$ изменение давления не влияет на коэффициент теплопроводности: уменьшение концентрации n в точности компенсируется увеличением λ . В рубашке термоса величина $1/\sigma n$ принимает значения от 10 до 10^3 см, что значительно превышает расстояние между стенками $l \simeq 0,1$ см. При этом молекулы соударяются практически только со стенками, и роль длины свободного пробега принимает на себя величина l , в 10^4 раз превышающая длину свободного пробега при нормальных условиях. В то же время концентрация n падает в $10^6 \div 10^8$ раз, и, значит, теплопередача уменьшается в $10^2 \div 10^4$ раз по сравнению с нормальными условиями.

Другим примером может служить перетекание газа из сосуда в сосуд в условиях, когда $1/\sigma n$ заметно превышает диаметр соединительной трубки d . Газ в этом случае уже нельзя считать сплошной средой, формула Пуазейля становится непригодной. В этом так называемом кнудсеновском режиме процесс перетекания можно рассматривать как процесс диффузии, причём, во-первых, с каждой стороны в «диффузию» включатся молекулы, попадающие на входное сечение трубки, а это число в единицу времени пропорционально $\pi d^2/4$, во-вторых, роль λ в коэффициенте диффузии играет d , в-третьих, градиент концентрации равен n/L , где L — длина трубки. Используем закон Фика и получим формулу Кнудсена:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi}{kTm}} (P_1 - P_2).$$

Напомним, что в пуазейлевом случае поток пропорционален d^4 .

§ 23. Некоторые нестационарные процессы

Исторически переход от того, что можно назвать теорией тепловых двигателей, к современной термодинамике и статистической физике был начат трудами Больцмана, в том числе по исследованию механизма установления равновесия, т. е. фактически по неравновесной термодинамике. В дальнейшем, однако, теория равновесия и квазиравновесных процессов вышла на первый план, получив классическое оформление в работах Гиббса. Лишь позже, начиная с работ бельгийского

учёного Пригожина, неравновесная термодинамика обрела, как говорится, второе дыхание.

Мы остановимся лишь на нескольких примерах неравновесных, нестационарных процессов, проанализированных до развития методов физической кинетики и термодинамики необратимых процессов.

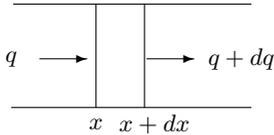


Рис. 24

на величину $dq = -(\partial q / \partial x) dx$ (мы пишем частные производные, т. к. теперь температура — функция двух переменных: координаты и времени.) Это количество тепла будет «оседать» в объёме между сечениями x и $x + dx$. Температура заключённого в этом объёме вещества (при единичном сечении) будет меняться в соответствии с уравнением теплового баланса: $dq = \rho C_V^{уд} dx (\partial T / \partial t)$. Приравнявая друг другу два выражения для dq и учитывая выражение (7.3) для q , получаем

$$\rho C_V^{уд} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varkappa \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (7.11)$$

Чаще рассматривается случай, когда $\varkappa = \text{const}$, и тогда уравнение принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\varkappa}{\rho C_V^{уд}} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (7.12)$$

Именно уравнение (7.12) исследуется в разделе математики, «уравнения математической физики» под названием уравнение теплопроводности.

2° Броуновское движение. Открытое Брауном и подробно исследованное Перреном хаотическое блуждание взвешенных в жидкости полумикроскопических частиц (характерный размер $\approx 10^{-6}$ м, 1 микрон) сыграло в своё время важную роль в доказательстве молекулярного строения вещества.

Теоретический анализ броуновского движения (Смолуховский и Эйнштейн) видит причину его во флуктуациях давления, числа ударов молекул по частице с разных направлений. В результате частица как целое должна двигаться со средней кинетической энергией на степень свободы, равной $kT/2$. Частица микронных размеров испытывает

миллиарды ударов в секунду, и измерение скорости её движения невозможно. Реально можно измерить смещение частицы после гигантского числа соударений, когда она много раз поменяла величину и направление скорости.

Чтобы выяснить характер зависимости смещения от времени, проанализируем простую модель.

1) Б л у ж д а н и я « а б с о л ю т н о п ь я н о г о ч е л о в е к а ». Предположим, потерявший ориентировку человек держится за стенку, т. е. рассмотрим одномерный случай. Время от времени он делает шаг, но направление очередного шага абсолютно непредсказуемо. Как далеко уйдёт такой человек от начального положения за некоторое количество шагов? После первого шага (длину шага естественно взять за единицу расстояния) он может с равной вероятностью оказаться в точках с координатами -1 и $+1$. После двух шагов он в одном случае попадёт в точку -2 , в одном — в точку $+2$, и в двух случаях вернётся в исходное положение. После трёх шагов, когда возможны 8 вариантов «траектории», набор возможных конечных пунктов таков: -3 , три раза по -1 , три раза по $+1$ и один раз $+3$.

Как и следовало ожидать, среднее смещение во всех случаях равно нулю. Но средний квадрат смещения, как нетрудно подсчитать, линейно растёт со временем. После первого шага он равен 1, после второго — 2, после третьего — 3. Можно продолжить анализ, и эта зависимость подтвердится.

Действительно, если средний квадрат смещения за n шагов равен $\langle (x_n)^2 \rangle$, а за один шаг перемещение равно x_1 , то после следующего шага

$$\langle (x_{n+1})^2 \rangle = \langle (x_n + x_1)^2 \rangle = \langle (x_n)^2 \rangle + 2 \langle (x_n x_1) \rangle + \langle (x_1)^2 \rangle.$$

Второе слагаемое обращается в ноль, так как множители статистически независимы и среднее значение каждого из них равно нулю. Мы получаем линейную зависимость квадрата смещения от числа шагов. Если такой человек много раз совершит подобную прогулку, можно ожидать, что средний квадрат его удаления от исходной точки будет пропорционален времени.

Естественно ожидать, что средний квадрат смещения броуновской частицы тоже линейно зависит от времени, ведь её перемещения вполне аналогичны блужданиям не выбирающего дороги человека.

2) С м е щ е н и е б р о у н о в с к о й ч а с т и ц ы. Воздействие среды (газа, жидкости) на движущееся в ней тело состоит

из ударов молекул. Однако, если, например, тело движется под действием постоянной силы F_0 , можно вычленить регулярную составляющую воздействия среды — силу сопротивления, обычно пропорциональную скорости тела. Тогда регулярное движение тела (на которое могут накладываться хаотические блуждания) определяется уравнением $M\ddot{x} = F_0 - \dot{x}/B$. Если сила действует достаточно долго, движение становится равномерным с установившейся скоростью $\dot{x}_{уст} = BF_0$. Коэффициент B называется подвижностью частицы. Теперь рассмотрим движение такой частицы под воздействием хаотически меняющейся силы F , что характерно для броуновского движения. Умножив уравнение движения на x и используя соотношения $d(x^2)/dt = 2x\dot{x}$ и $d^2(x^2)/dt^2 = 2x\ddot{x} + 2(\dot{x})^2$, получим

$$\frac{M}{2} \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - M \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - xF + \frac{1}{2B} \frac{d(x^2)}{dt} = 0.$$

Усредним полученное выражение по времени. Второй член по закону равномерного распределения равен просто kT . Третий член обращается в нуль, т. к. $\bar{x} = 0$, $\bar{F} = 0$ и они статистически независимы. В силу линейности операций дифференцирования и усреднения их в первом и четвертом членах можно переставить. Тогда получаем

$$\frac{M}{2} \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - kT + \frac{1}{2B} \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = 0.$$

Если $\overline{x^2}$ пропорционален времени, первый член исчезает, и мы получаем формулу Эйнштейна:

$$\overline{x^2} = 2kT B t. \quad (7.13)$$

Для сферических частиц радиуса r , движущихся в жидкости с известной вязкостью η , подвижность определяется формулой Стокса: $B = 1/(6\pi r\eta)$. Измеряя через некоторые удобные промежутки времени смещение броуновских частиц и вычисляя $\overline{x^2}$, можно определить, в частности, отношение R/N_A . Именно таким образом Перрен впервые достаточно точно определил число Авогадро.

3) Броуновское движение как диффузия. Рассмотрим поведение броуновских частиц в однородном поле сил (например, поле тяжести). В стационарном состоянии, когда установится больцмановское распределение концентрации частиц $n = n_0 \exp(-Fx/kT)$, поток частиц, движущихся по направлению силы

со скоростью BF , должен компенсироваться диффузионным потоком в направлении уменьшения концентрации, т. е. $nBF = -D_{\text{Бр}} dn/dx$. Подставляя в последнее выражение n и dn/dx , получаем соотношение Эйнштейна:

$$D_{\text{Бр}} = kTB.$$

Формула (7.13) принимает вид

$$\overline{x^2} = 2D_{\text{Бр}}t. \quad (7.14)$$

При наблюдении броуновских частиц обычно фиксируется пройденное за время t расстояние в плоскости наблюдения. Тогда, конечно, $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} = 4D_{\text{Бр}}t$. В трёхмерном случае, очевидно:

$$\overline{R^2} = 6D_{\text{Бр}}t. \quad (7.15)$$

3° Распространение возмущений. При реальном наблюдении поведения броуновских частиц каждый раз измеряется смещение за время между измерениями. Мы как бы переносим начало отсчёта после каждого измерения туда, где в этот момент застали частицу. Можно, конечно, каждый раз переносить её в фиксированное начало отсчёта — операция достаточно бессмысленная, а результат будет тот же. Но возможна ещё одна постановка опыта. Выпустим в некоторой небольшой области одновременно много частиц. Если теперь подождать время, достаточно большое, чтобы величина Dt стала заметно больше размеров области первоначального расположения частиц (тогда эту область можно считать точкой), средний квадрат расстояния для ансамбля частиц будет также определяться формулами (7.14), (7.15).

Мы не случайно опустили индекс у коэффициента D . Ведь те же самые рассуждения можно провести и в случае обычной диффузии. За один шаг, занимающий время свободного пробега τ , средний квадрат удаления диффундирующей молекулы окажется равным $\langle (l_1)^2 \rangle = 2\lambda^2$.

За N шагов, в соответствии с моделью «абсолютно пьяного человека», наберется расстояние $\overline{l_n^2} = N\lambda^2$. При этом пройдёт время $t = N\tau = N\lambda/\bar{u}$. Отношение $\overline{l_n^2}$ к t оказывается равным $2N\lambda^2/(N\lambda/\bar{u}) = 2\lambda\bar{u} = 6D$.

Обратим внимание, что это равенство не означает, что большинство частиц будет на расстоянии $\sqrt{6Dt}$, или даже хотя бы, что в этой области будет максимальная концентрация частиц. Ещё раз обратившись к формуле (7.4), можно понять, что максимальной концентрация частиц останется в начале отсчёта. Просто до расстояний порядка $\sqrt{6Dt}$

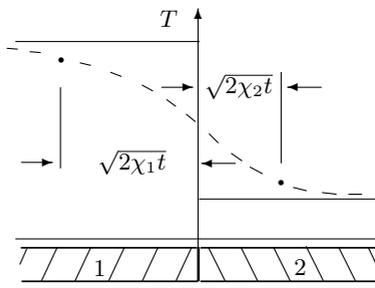


Рис. 25

к моменту времени t уже появится заметная концентрация частиц, а на больших расстояниях она ещё будет невелика.

Проиллюстрируем смысл формул Эйнштейна ещё на одном примере. Предположим, мы соединили торцами горячий и холодный стержни (одномерный случай). Начальное распределение температуры изображено на рис. 25 сплошной линией. Каким будет профиль температур через некоторое время? Точный ответ на этот вопрос можно получить только в результате решения уравнения (7.12). Но приближённо картину можно себе представить. Хотя бы из соображений размерности ясно, что роль «коэффициента диффузии температуры» играет коэффициент температуропроводности χ . В явлениях вязкости подобную роль играет кинематическая вязкость ν . Кстати, напомним, что в газах $D \simeq \chi \simeq \nu$. (В конденсированном состоянии такое равенство, конечно, неверно.) Заметное «продвижение тепла» в холодный стержень и «холода» в горячий будут ограничены расстояниями $\sqrt{2\chi t}$. Примерный профиль температуры через некоторое время после начала процесса изображён на рис. 25 пунктиром.

Подобным образом, если привести в движение по поверхности пруда плот, то к моменту времени t за счёт вязкости начнут двигаться слои воды до глубины порядка $\sqrt{2\nu t}$.

Конечно, ко всем этим результатам надо подходить лишь как к оценкам порядков величин.

Заключение

В соответствии с названием (и программой второго семестра курса общей физики в МФТИ) в настоящем пособии изложены лишь основы термодинамики и элементарные сведения из статистической физики.

Практически не затронуты, например, такие вопросы, как системы с переменным числом частиц, химическая термодинамика.

В пособии не рассматриваются термодинамика диэлектриков и магнетиков, флуктуации (шумы) в электроизмерительных приборах и т.д., так как электрические явления изучаются позже.

В минимальном объёме затронуто влияние квантовых закономерностей на термодинамические свойства тел.

С большинством этих тем можно ознакомиться по книге [2].

Напомним, что классическая термодинамика («термостатика») фактически рассматривает только равновесные состояния и квазистатические процессы.

В настоящее время бурно развиваются такие тесно связанные друг с другом разделы физики, как термодинамика неравновесных процессов и диссипативных систем, явления самоорганизации, синергетика (основоположником этого направления был выдающийся бельгийский учёный И.Р. Пригожин). С элементарным введением в соответствующий круг вопросов также можно ознакомиться по книге [2] (Раздел пятый, гл.5).

Дополнения

Д1. Полный анализ парадокса Гиббса требует привлечения квантовых представлений. Во-первых, квантовая механика вводит дискретность, скачкообразность изменения свойств микрообъектов. Следовательно, не могут два газа «бесконечно мало отличаться друг от друга». Во-вторых, существует принцип неразличимости микрочастиц. Если есть две одинаковые молекулы, то нельзя сказать, что молекула номер один находится в левой части сосуда, а молекула номер два — в правой. Можно только утверждать, что в каждой части сосуда находится по одной молекуле такого-то газа.

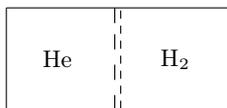


Рис. 26

На макроскопическом уровне парадокс можно проанализировать, введя представления о полупроницаемых перегородках. Если одна из таких перегородок, к примеру, свободно пропускает водород, но не пропускает гелий, а другая, наоборот, пропускает гелий, но не пропускает водород, с помощью таких перегородок можно осуществить обратимый процесс смешения газов. Поместим в левую часть сосуда (рис. 26) гелий, в правую — водород. В середине сосуда — две полупроницаемые перегородки, причём левая из них проницаема для гелия, а правая — для водорода. При перемещении перегородок к краям сосуда газы смешаются, а затем, возвращая перегородки на место, можно снова разделить газы, причём процессы будут квазистатическими. Нетрудно убедиться прямым расчётом, что такой изотермический обратимый процесс приведёт к изменению энтропии (при перемещении одной из перегородок соответствующий газ расширяется, совершает работу, и для поддержания постоянной температуры необходимо подводить к системе тепло) и это изменение будет как раз таким, каким оно бывает при необратимом смешивании посредством диффузии. В то же время, конечно, нельзя придумать перегородку, которая бы пропускала или не пропускала молекулы одного и того же газа в зависимости от того, с какой стороны от перегородки они первоначально находились.

Впрочем, нельзя сказать, что при ликвидации перегородки между двумя половинами сосуда, каждая из которых содержит один моль идеального газа, изменение энтропии может быть только нулевым или равным $2R \ln 2 \approx 1,38R$. Поместим в левую половину 0,25 моля гелия и 0,75 моля водорода, а в правую — 0,75 моля гелия и 0,25 моля водорода.

Ясно, что мы получим промежуточное значение энтропии смешения ($\approx 0,26R$). Можно в обе части сосуда помещать гелий, и все же получать разнообразные значения энтропии смешения. Поместим слева изотоп ^4He , а справа — ^3He . Энтропия смешения — $1,38R$. Одинаковые изотопы или одинаковые смеси изотопов — энтропия смешения будет нулевой. Поместим разные смеси — получим промежуточное значение изменения энтропии. Существует мнение (Любошиц и Подгорецкий), что подобным образом сближение свойств смешивающихся газов можно продолжать неограниченно (различные состояния одного и того же изотопа, различные степени возбуждения и т. д.) и парадокс вообще «размывается». Обсуждение этого вопроса выходит далеко за рамки равновесной термодинамики. Однако другие учёные (Базаров) с этой концепцией не согласны.

Д2. Надо сказать, что в этой области нет единой общепринятой терминологии, как и единой системы обозначений. Так, энтальпию часто называют теплосодержанием или тепловой функцией; наряду с принятым нами обозначением I часто встречается также H . Свободную энергию называют ещё изохорным потенциалом; наряду с наиболее широко распространённым обозначением F встречается Ψ . Больше всего не повезло потенциалу Гиббса: если в качестве обобщающего названия употребляются «термодинамические функции», то Φ называют термодинамическим потенциалом, что, на наш взгляд, крайне неудачно. Используются также названия «изобарический потенциал», «свободная энергия Гиббса» (в этом случае F называют «свободной энергией Гельмгольца»), «свободная энтальпия». В обозначениях потенциала Гиббса и вовсе полный разброд: Φ , Z , G и даже F , если для свободной энергии принято обозначение Ψ . Конечно, здесь приведены только достаточно часто встречающиеся названия и обозначения.

Д3. С математической точки зрения разделение на параметры и функции состояния совершенно условно. Ничто не мешает нам, например, считать объём потенциалом в переменных U и S , определяя его через дифференциальное соотношение

$$dV = \frac{T}{P}dS - \frac{1}{P}dU$$

(для обратимых процессов). Физически такое разделение оправдывается тем, что величины P , V , T измеримы непосредственно, в то время как потенциалы (и энтропию) мы можем только вычислить, да и то с точностью до постоянной.

Д4. Предположим, мы знаем значения критических параметров для двух веществ — A и B . Одно из веществ, например, A , мы смогли исследовать в широком диапазоне значений параметров и получили экспериментальную функцию $\varphi_A(\pi, \tau)$. Функция $\varphi_B(\pi, \tau)$ будет по закону соответственных состояний такой же. И что важно, это утверждение останется справедливым даже при тех значениях π и τ , при которых экспериментальные значения φ будут заметно отличаться от значений, вычисленных по уравнению Ван-дер-Ваальса с постоянными $a = 3P_{\kappa}V_{\kappa}^2$ и $b = V_{\kappa}/3$.

Д5. Чтобы предостеречь как от некритичного, так и от излишне пренебрежительного отношения к барометрической формуле, хотелось бы сделать некоторые замечания.

1. Земная атмосфера, конечно, отнюдь не изотермична. Поэтому давление на высотах порядка, например, десятков километров рассчитывать по барометрической формуле нельзя. Однако для высот в сотни метров и даже в несколько километров вариации температуры обычно невелики. На этом обстоятельстве основывается, в частности, применение простейших гидростатических альтиметров (высотометров) — фактически они замеряют изменение давления, а на шкале нанесены соответствующие значения высоты.

2. Как следует из барометрической формулы, атмосфера должна исчезнуть только на бесконечном расстоянии от поверхности планеты, и этот факт не изменится, если учесть зависимость g и T от высоты. В действительности это свидетельствует о неравновесности атмосферы: любая атмосфера с любой планеты должна рассеиваться. Так оно, конечно, и есть. Однако количественно этот эффект столь слаб, что им в подавляющем большинстве задач можно пренебречь.

Д6. Квантовая теория утверждает большее. Поведение микрообъектов в принципе не может быть описано динамическими законами. Информация, позволяющая однозначно предсказать исход того или иного конкретного испытания, не только «недоступна», её просто не существует в природе.

Мы, однако, в подавляющем большинстве случаев будем придерживаться классической трактовки поведения подсистем, даже если таковые являются молекулами, атомами и т.п.

Д7. В математике функцией распределения называется производящая функция для плотности вероятности, т. е. функция, производная от которой и есть плотность вероятности. Другими словами, функция распределения — интеграл плотности вероятности от какого-то нижнего

предела (чаще всего это нуль или минус бесконечность) до текущего значения параметра. Знание функции распределения в принципе обеспечивает и знание плотности вероятности. Поэтому в физике часто функцией распределения или просто распределением (мы будем по возможности использовать эту формулировку) называют плотность вероятности.

Д8. Возникает законный вопрос: может быть, стоит сразу обобщить конечный результат — экспоненциальную зависимость от энергии, заменив лишь потенциальную энергию на полную. Автор всё же считает полезным ограничиться постулированием зависимости только от энергии, а распределение вывести: представляется поучительным убедиться, что та же конечная формула может быть получена из существенно иных исходных посылок.

Д9. Напомним, что даже в идеальном газе нельзя считать, что молекулы вовсе не взаимодействуют друг с другом; там, правда, это взаимодействие сводится к периодическим упругим соударениям, которые необходимы для установления и поддержания равновесного состояния.

Более наглядный, хотя и несколько более сложный пример — газ Ван-дер-Ваальса. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса в явном виде содержит часть, определяемую потенциальной энергией взаимодействия молекул. В то же время для макроскопических порций газа мы считаем энергию аддитивной характеристикой.

Допустим, в сосуде находятся два моля газа Ван-дер-Ваальса. Энергию каждого моля мы вычисляем с учётом взаимодействия молекул, а потом просто удваиваем полученную величину. Мы считаем, что молекулы одного моля не взаимодействуют с молекулами другого, даже если они расположены возле самой поверхности, разделяющей эти моли. Несколько упрощённая, но принципиально правильная аргументация корректности такой процедуры может выглядеть примерно следующим образом. Во взаимодействии «внутри» моля участвует N_A молекул, а на границе раздела находится порядка $N_A^{2/3}$ молекул. Соответственно энергия взаимодействия с «чужими» молекулами примерно в $N_A^{1/3} \approx 10^8$ раз меньше вклада во внутреннюю энергию взаимодействия со «своими» молекулами. Этим можно пренебречь.

Д10. Значение интеграла $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi$ можно вычислить с помощью несложного искусственного приёма. Рассмотрим произведение двух

одинаковых интегралов (они отличаются только обозначениями)

$$I_1 \cdot I_2 = I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta = \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-(\xi^2+\eta^2)} d\xi d\eta.$$

В пространстве ξ, η, ζ геометрический смысл последнего выражения — объём тела, лежащего между поверхностями $\zeta = 0$ (плоскость ξ, η) и $\zeta = e^{-(\xi^2+\eta^2)}$. Если ввести в плоскости ξ, η полярные координаты, уравнение второй поверхности, очевидно, примет вид $\zeta = e^{-\rho^2}$. А объём соответствующего тела будет равен

$$I^2 = \int_0^{\infty} e^{-\rho^2} 2\pi\rho d\rho = \pi \int_0^{\infty} e^{-\rho^2} d(\rho^2) = \pi.$$

Значит, $I = \sqrt{\pi}$.

Д11. Вообще интеграл типа

$$I_n^0 = \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} x^n dx$$

после интегрирования по частям переходит в интеграл I_{n-2}^0 , причём

$$I_n^0 = \left(\frac{n-1}{2\beta} \right) I_{n-2}^0.$$

Таким образом, все интегралы подобного типа могут быть сведены к одному из двух интегралов, значения которых известны:

$$I_0^0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\beta}}, \quad I_1^0 = \frac{1}{2\beta}.$$

Д12. Внимательный Читатель, наверное, заметил некоторую некорректность нашего сопоставления отношения вероятностей и разности энтропий. В первом случае мы учитывали все состояния, в которых молекулы расположены в одной, заранее выбранной половине сосуда. В это число входят, к примеру, и такие экзотические состояния, в которых все молекулы сгруппировались в одной точке.

Во втором случае мы сравниваем энтропии равновесных состояний, т. е. состояний, в которых молекулы достаточно равномерно распределены по всему сосуду и соответственно по некоторой произвольной его части, составляющей половину объёма.

В определённых случаях это обстоятельство может привести к расхождению в результатах, полученных прямым подсчётом вероятностей и сравнением энтропий состояний. Однако в большинстве случаев такого расхождения нет или оно несущественно.

Д13. Здесь уместны несколько замечаний.

1) В первую очередь может возникнуть вопрос: что делать, если N — нечётное число? Что такое в этом случае $N!$? Дело в том, что здесь вместо $3N/2$ в общем случае должна стоять так называемая гамма-функция $\Gamma[(3N/2) + 1]$. Для M целого $\Gamma(M + 1) = M!$. Для нецелых, в том числе полуцелых чисел, имеются другие определения гамма-функции, например:

$$\Gamma(N + 1) = \int_0^{\infty} x^N e^{-x} dx = N\Gamma(N).$$

2) Строго говоря, при фиксированной полной энергии системы конец вектора импульса должен находиться не в любой точке N -мерного гипершара, а на поверхности ограничивающей его гиперсферы. Ещё точнее, он должен находиться в шаровом слое соответствующего радиуса, толщина которого определяется для изолированной системы соотношением неопределённостей, а для системы, контактирующей с термостатом, характерным масштабом флуктуаций её полной энергии.

И наконец.

3) Эти уточнения, возможно, успокаивающие дотошного читателя, не играют ровно никакой роли при вычислении энтропии системы, более или менее претендующей на эпитет «макроскопическая». А ведь только для таких систем имеет смысл понятие энтропии.

Приведём один пример. Число Авогадро известно с точностью до 8-го знака. Это значит, что даже выписывая его со всей доступной точностью, мы при вычислении факториала опускаем (или пишем лишние) примерно 10^{17} множителей, каждый из которых равен примерно $6 \cdot 10^{23}$. «Вычисленный» нами факториал может отличаться от «правильного» что-нибудь в 10^{40} раз. Если же мы принимаем, как обычно, для числа Авогадро значение $6 \cdot 10^{23}$, ошибка — примерно в 10^{44} раз. Если же вспомнить, что в статвесе ещё есть и $3N/2!$, и ещё встречается N в показателе степени, мы можем ошибиться более, чем в 10^{100} раз... Но нас интересует логарифм этой величины. Приняв (вполне разумное) приближение $\ln N! = N \ln N - N$, без труда подсчитаем, что ошибка в логарифме факториала для числа Авогадро составляет в самом

худшем случае примерно 0,4%. Ошибка в энтропии в этом случае — порядка 1%.

Д14. Интересующая нас величина, очевидно, равна

$$\int_{-\infty}^{-\xi} \varphi(\xi) d\xi + \int_{\xi}^{+\infty} \varphi(\xi) d\xi = 1 - \Phi(\xi) \equiv 1 - \int_{-\xi}^{\xi} \varphi(\xi) d\xi.$$

Последний интеграл в конечных пределах не берётся, но он широко растабулирован для малых значений ξ , а для больших ξ справедливо приближение $1 - \Phi(\xi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-\xi^2/2}}{\xi}$ с относительной погрешностью, не превышающей $1/\xi^2$.

Д15. В условиях равновесия в замкнутой полости, очевидно, возможны только стоячие волны (иначе бы возник направленный перенос энергии). Возьмём в качестве такой полости куб с ребром длины L . На длине ребра в одномерном случае (в случае плоской волны, распространяющейся вдоль этого ребра) должно укладываться целое число полуволен $\lambda_m = L/2m$. Соответствующие частоты равны $f_m = mc/2L$, где c — скорость света. Количество частот — степеней свободы — растёт с ростом предельной f как $m = 2fL/c$. Для «наклонных» волн возможны любые комбинации m_x, m_y, m_z , лишь бы все три m были целыми. Потому в кубе с ребром L до частоты f имеется число возможных стоячих волн $M \sim L^3 f^3/c^3$. Если каждой стоячей волне соответствует энергия kT , на единичный интервал частот в единице объёма приходится энергия $du = kTdM/V \sim kTf^2 df/c^3$ (точная формула Рэлея–Джинса: $du = 8\pi kTf^2 df/c^3$). Интегрирование по частотам до бесконечности приводит к бесконечной плотности энергии излучения при любой, отличной от абсолютного нуля, температуре.

Д16. В некоторых случаях минимально возможной энергии системы (как и любому другому её значению) могут соответствовать несколько отличающихся какими-то характеристиками состояний. В таких случаях говорят, что это состояние вырождено (Подобная, хотя и не совсем такая ситуация описана в задаче 9.39 из задачника под ред. В.А. Овчинкина.) Тогда энтропия при абсолютном нуле температуры может быть не в точности равной нулю. Это, однако, практически не меняет соотношения, вытекающие из третьего начала для макроскопических систем.

Приложение

Только неправильные вопросы имеют ответы.
Правильные вопросы ответов не имеют.

Д. Кришнамурти

Мы уже не раз встречались с доказательствами правоты индийского мудреца. Напомним несколько примеров. Должен обратимый адиабатический процесс быть бесконечно быстрым или бесконечно медленным (§ 6, 4°)? Какова величина энтропии смешения двух молей идеального газа (§ 8, 2°; [Д1])? Можно ли говорить о тепловой смерти ньютоновской Вселенной, если в силу постулируемой её бесконечности во времени и в пространстве в ней всегда существуют сколь угодно обширные и сколь угодно энергичные флуктуации (§ 18, 5°)?

Рассмотрим ещё три подобные ситуации.

1° Возможно ли все же достижение КПД цикла Карно, если рабочее тело совершает какой-либо иной цикл?

После всего того, что сказано в § 6, в особенности в пункте 4°, вопрос звучит, мягко говоря, странно. И тем не менее...

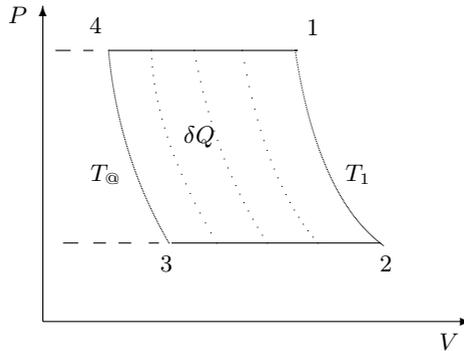


Рис. 27

Заставим рабочее тело совершать цикл Клаузиуса (иногда называемый ещё циклом Эриксона) из двух изотерм и двух изобар (рис. 27). Но в отличие от классической схемы не будем добиваться, чтобы в каждый момент состояния всех порций рабочего тела было одно и то же. Наоборот, заполним газом канал, схематически изображённый на рис. 28 и заставим газ циркулировать по этому каналу. Канал везде должен

быть достаточно широким, чтобы вязкое трение было пренебрежимо мало.

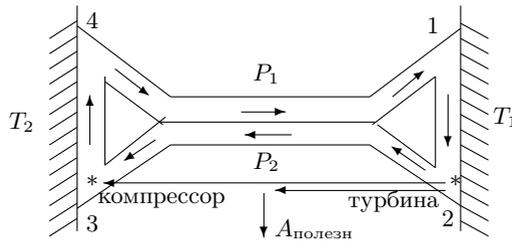


Рис. 28

Каждая порция газа совершает следующий круговой процесс. При повышенном давлении P_1 газ вступает в контакт с термостатом T_1 , получает от него тепло, которое благодаря специально подобранному профилю сечения канала преобразуется в кинетическую энергию практически при неизменной температуре. На выходе из этого участка газ, вращая ротор турбины, теряет запасённую кинетическую энергию, а его давление падает до величины P_2 . Перемещаясь далее по каналу, эти горячие порции газа входят в тепловой контакт с движущимися навстречу порциями и передают им тепло, причём в каждой точке разность температур может быть достаточно малой. Охладившийся до температуры второго термостата T_2 газ компрессором поджимается опять до давления P_1 , отдавая тепло холодильнику, так что температура газа на этом участке не меняется. Компрессор приводится в действие той самой турбиной, которую вращает газ. Наконец, получая от движущихся навстречу порций газа тепло при постоянном давлении, газ нагревается до температуры T_1 и цикл начинается сначала.

Подчеркнём ещё раз: каждая порция газа обменивается теплом с термостатами и с другими порциями газа только при малой (в идеале — бесконечно малой) разности температур. Все процессы обратимы, а из внешнего мира в теплообмене принимают участие только два термостата. С термостатами теплообмен тоже происходит при малой разности температур, т. е. обратимо, а значит, должно выполняться равенство Клаузиуса. Если ещё расставить микротурбины по всей «верхней» части цикла (по изобаре P_1 и изотерме T_1), а микрокомпрессоры по «нижней» (по изобаре P_2 и изотерме T_2), чтобы и работа осуществлялась квазистатически, КПД такого газотурбинного двигателя замкнутого цикла с регенерацией тепла теоретически должен быть равен КПД цикла Карно, проводимого между термостатами T_1 и T_2 .

Реальные достижения выглядят примерно следующим образом. При расчётном значении КПД цикла Клаузиуса, равном 30%, за счёт регенерации тепла удаётся получить КПД действующих механизмов до 35%, в то время как без регенерации он не превышает 20%. Конечно, это ещё далеко от расчётного КПД цикла Карно, который при соответствующих T_1 и T_2 должен составлять 70%.

Подобного рода процедуру можно осуществить и на других циклах. Практически регенерация тепла применяется ещё в цикле Клапейрона (цикле Стирлинга) из двух изотерм и двух изохор.

В определённом смысле можно сказать следующее. Рабочее тело в подобной ситуации совершает цикл Клаузиуса или Клапейрона. Лучше сказать: отдельные порции рабочего тела совершают тот или иной цикл, так как они делают это не одновременно. Но по отношению к внешней среде машина как бы совершает цикл Карно, так как взаимодействие происходит лишь на изотермах, и процесс взаимодействия обратим. Важно, конечно, и то обстоятельство, что процессы взаимодействия отдельных порций рабочего вещества друг с другом тоже обратимы.

2°. Возможны ли отрицательные абсолютные температуры?

Температура — характеристика равновесного состояния системы, и в этом смысле никаких отрицательных температур быть не может. Не может ведь, например, средняя кинетическая энергия быть отрицательной. Однако, если буквально следовать табу на рассмотрение неравновесных состояний, рассуждая последовательно, мы найдём единственный объект, который вправе рассматривать термодинамика — Вселенную в состоянии тепловой смерти. Да и то будут мешать флуктуации.

Проследим за основными шагами отступления от буквалистского толкования равновесия.

1) **П о л е т е м п е р а т у р**. Содержательная термодинамика — это в первую очередь анализ процессов. А процессы могут протекать лишь тогда, когда равновесие отсутствует. Если через систему идёт поток тепла, температура в разных областях системы не может быть одинаковой — необходим градиент температуры. Стационарные процессы переноса мы рассматривали в главе VII, и без зазрения совести использовали понятие температуры в таком неравновесном состоянии. От точки к точке (корректнее сказать: от одного физически бесконечно малого объёма к другому) температура меняется, но в каждой точке все же можно говорить о температуре, как будто имеется равновесие. Или иначе, в каждом объёме состояние квазиравновесное, хотя система

в целом не находится в равновесии и даже не приближается к нему.

2) **Нестационарные процессы.** И опять важны масштабы тех областей системы, которым мы приписываем определённое значение температуры (плотности, давления). Уже произносятся слова «температура меняется», «температуры выравниваются», мы тем самым признаем правомерность применения понятия температуры в нестационарной ситуации. Наглядный пример — вычисление скорости звука. При распространении звуковой волны параметры газа (те же температура, давление и т.д.) непрерывно меняются со временем в данной точке и отличаются в данный момент времени в соседних точках.

3) **Типы подсистем.** В газовом разряде (плазме) одновременно присутствуют частицы различных типов. Обычно это молекулы, атомы, которые возникают при распаде (диссоциации) молекул, молекулярные и атомарные ионы, наконец, свободные электроны. Заряженные частицы — ионы и электроны — разгоняются электрическим полем, поддерживающим разряд, и таким образом происходит закачивание энергии в плазму. Длина свободного пробега электронов велика, они получают побольше энергии, они реже отдают её при столкновениях. В общем, не вдаваясь в дальнейшие подробности, можно сказать, что в плазме присутствуют, как минимум, два газа — ионный и электронный — со своими, существенно отличными температурами. В обычной газоразрядной трубке при давлении около 10^{-1} мм рт. ст. типичные значения температур таковы: ионная $T_{\text{и}} \approx 700$ К, электронная $T_{\text{эл}} \approx 5 \cdot 10^4$ К. Имеется в виду, что средняя кинетическая энергия, подчеркнём, хаотического движения ионов и электронов составляет соответственно 0,07 эВ и 5 эВ.

Отметим ещё, что эта ситуация кардинально отличается от случая газа квазисвободных электронов в металле. Там кинетическая энергия некоторых электронов достигает значений порядка тех же 5 эВ по совсем иным причинам: из-за перенаселенности среды фермионами принцип Паули «выдавливает» электроны на высокие энергетические уровни. Наличие при низких (вплоть до абсолютного нуля) температурах высокоэнергичных электронов полностью соответствует соотношениям статистики Ферми—Дирака для этих температур. В газовой плазме электроны, как и ионы, ведут себя в полном соответствии с классическими законами. И тем не менее в стационарных (но, конечно, не равновесных) условиях их энергии, их температуры отличаются.

4) **Степени свободы.** В некоторых случаях даже молекулам одного типа имеет смысл приписать сразу две разные температуры. Так, в ударной волне процесс нагрева газа происходит настолько быст-

ро, что сразу за фронтом волны (это, конечно, не поверхность в геометрическом смысле слова, а слой толщиной от одной до нескольких длин свободного пробега молекул) кинетическая энергия поступательного и вращательного движений молекул соответствует повышенной температуре, а энергия колебательного движения ещё определяется температурой, которую газ имеет перед фронтом. В таких случаях говорят, что внешние степени свободы (поступательное движение и вращение) термализованы, а внутренние (в многоатомных молекулах колебания могут быть различных типов) — нет. Затем происходит термализация колебательных степеней свободы, релаксация, т. е. установление полного равновесия.

5) С е п а р а ц и я с о с т о я н и й. Мы познакомились с ситуациями, всё более отличающимися от равновесных. И всё же во всех этих случаях полезно и разумно пользоваться понятием температуры, хотя оно становится постепенно неоднозначным. Остался один шаг до отрицательной температуры.

Вспомним двухуровневую систему, которую уже разбирали (§ 20, 1°). Соотношение заселённостей нижнего уровня 1 и верхнего уровня 2 определяется обычной формулой Больцмана: $N_2 = N_1 e^{-\varepsilon/kT}$. А теперь представим себе, что нам удалось добиться, чтобы на верхнем уровне частиц было больше, чем на нижнем. Экспоненциальный множитель должен быть больше единицы, и проще всего это трактовать следующим образом: по рассматриваемой степени свободы система находится при отрицательной абсолютной температуре.

Такую ситуацию удаётся создать. В однородном магнитном поле на магнитные диполи действует лишь вращающий момент, который стремится все диполи ориентировать по полю. Тепловое движение, соударения забрасывают частицы на верхний уровень, и в результате устанавливается равновесное, больцмановское распределение по уровням.

В неоднородном поле на диполи действуют ещё и силы, причём направление сил зависит от ориентации диполей. Диполи, ориентированные по полю и ориентированные в противоположном направлении, получают по-разному направленные ускорения, и их можно пространственно разделить. В той области, где скапливаются частицы, находящиеся на верхнем уровне, возникает среда с инверсной заселённостью, которой разумно приписать отрицательную абсолютную температуру, конечно, только по данной степени свободы.

Именно таким образом была создана активная среда первых квантовых усилителей излучения — мазеров.

В среде с инверсной заселённостью немедленно начинается процесс релаксации — соотношение заселённостей устремляется к больцмановскому. Но, например, в атомарном водороде соответствующее время релаксации по атомным масштабам очень велико — порядка секунды, тогда как время релаксации по поступательной энергии в таких ловушках составляет $10^{-5} \div 10^{-6}$ с. Если в соответствующий объём (ловушку) все время поступают атомы в верхнем состоянии, удаётся поддерживать стационарное состояние с отрицательной температурой, подчеркнём ещё раз, только по этой степени свободы.

3^o Можно ли однозначно отличить работу от теплообмена?

В § 4 мы разобрали, чем отличается совершение работы над системой от подвода к ней теплоты. Однако представляется полезным рассмотреть подробнее «сомнительные» ситуации.

А. К о н в е к ц и я. Рассмотрим конвективный теплообмен внутри сосуда с горячим дном и холодной крышкой. Здесь надо различать два аспекта:

1) Ни над дном, ни над крышкой работа не совершается. Дно отдаёт тепло соприкасающейся с ним порции газа. Крышка получает тепло, когда эта порция газа всплывает и соприкасается с крышкой.

2) Сама рассматриваемая порция газа при получении тепла от дна расширяется и, значит, совершает при этом некоторую работу.

Возможно, более наглядно эта двойственность конвекции видна в несколько иной постановке опыта. Анилин не смешивается с водой. Поэтому можно в воду поместить капли анилина, и они будут чётко отделены от воды в отличие от неопределённых «рассматриваемых порций газа», которые только мысленно можно отделить от всего остального. Плотность анилина при комнатной температуре больше плотности воды, и капли соберутся на дне сосуда со смесью. Если теперь поставить сосуд на плитку, в первую очередь нагреются нижние слои жидкости. При нагревании анилин расширяется больше, чем вода, капельки становятся легче окружающей их жидкости и всплывают. У поверхности они охлаждаются до температуры окружающей жидкости, снова становятся тяжелее воды и тонут. Таким образом, ясно видно, что переносчики энергии — капельки анилина — в ходе конвекции и участвуют в теплообмене, и совершают работу (изменяется их объём, а кроме того, они перемещаются в поле силы тяжести). В то же время граничащие с жидкостью тела, например дно сосуда, при этом только получают тепло, а работы не совершают.

Б. М и к р о с и с т е м а. По отношению к микросистеме понятие «тепло» теряет смысл. Вспомним, мы рассматривали теплообмен, как

способ передачи энергии от одного тела к другому в ходе хаотического обмена энергией между составляющими эти тела молекулами. Только статистически, в результате сглаживания флуктуаций за счёт громадного числа элементарных актов обмена энергией на микроуровне, для макроскопических тел можно говорить об определённом направлении суммарного потока энергии, о том, что тепло переходит от более нагретого тела к менее нагретому.

В. С о в о к у п н о с т ь м и к р о с и с т е м. На первый взгляд может показаться, что здесь понятие теплопередачи также неприменимо. Однако, это неверно. Рассмотрим этот вопрос с двух точек зрения.

1) Газокинетический подход («модель шариков»). Теплоподвод соответствует столкновениям молекул газа с неподвижными стенками. Но при этом средние кинетические энергии теплового, хаотического движения молекул стенки и молекул газа различны. Если, конкретно, температура стенок выше температуры газа, в среднем молекулы газа будут при соударениях приобретать добавочную энергию, а молекулы стенок — терять. Идёт теплопередача от стенок газу; газ нагревается, а стенки охлаждаются.

При совершении работы перемещается макроскопическое тело — поршень. Предположим, объём уменьшается, то есть поршень движется внутрь сосуда, навстречу летящим к нему молекулам. Если при этом соударения молекул с поршнем упругие, скорость молекул все же возрастает. Запас энергии в системе растёт. Когда эта энергия равномерно распределится по всем степеням свободы молекул, мы обнаружим повышение температуры газа.

2) Последовательно статистический подход (распределения подсистем по состояниям).

Рассмотрим опять систему электронов в магнитном поле. Если изменяется поле, оно совершает работу над системой. При этом меняется различие в энергиях электронов, ориентированных по полю и против поля. В системе меняется энергетический спектр состояний.

Иначе обстоит дело при теплообмене. Раз не меняется поле, неизменным остаётся и спектр состояний в системе. Изменяется лишь заселённость уровней, распределение подсистем по состояниям.

Совершенно аналогичным образом можно рассмотреть на микроуровне и систему, представляющую собой, к примеру, идеальный газ в сосуде. Если энергия газа возрастает при неизменном объёме — к газу подводится тепло, то происходит просто перераспределение молекул по ячейкам в пространстве импульсов (или, что то же самое, в пространстве скоростей).

Если же производится работа, т. е. уменьшается объём сосуда, события развиваются несколько сложнее. Уменьшается доступный подсистемам (молекулам) объём в конфигурационном пространстве. Сохранение прежней величины доступного системе объёма в фазовом пространстве (прежнего числа ячеек) возможно только за счёт увеличения объёма в пространстве импульсов, в пространстве скоростей. В расчёте на фиксированный диапазон энергий число состояний подсистем, число квантовых ячеек, уменьшается. Иначе говоря, меняется энергетический спектр поступательных степеней свободы (тех самых, о которых обычно говорят, что они не квантуются).

Литература

1. Белонучкин В. Е. Краткий курс термодинамики. — М.: Шанс, 1994, 1995.
2. Основы физики. курс общей физики Т. II Квантовая и статистическая физика, термодинамика. / Белонучкин В. Е., Заикин Д. А., Ципенюк Ю. М. — М.: Физматлит, 2001, 2007.
3. Сборник задач по общему курсу физики. Ч. I, под. ред. В.А. Овчинкина. — М.: МФТИ, 1998, 2002.
4. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Физматлит, 2006.
5. Берклеевский курс физики. Т. V. Ф. Рейф. Статистическая физика. — М.: Наука, 1972, 1986; СПб., М., Краснодар: Лань, 2005.
6. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Вып. IV. Кинетика. Теплота. Звук. — М.: Мир, 1965; М.: УРСС, 2004; М., Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009.
7. Коротков П. Ф. Молекулярная физика и термодинамика: — М., МФТИ, 2010.
8. Заикин Д. А. Энтропия. М.: МФТИ, 2003.