

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА  
Физический факультет

---

**И. А. Квасников**

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ  
ФИЗИКА**



**URSS**  
МОСКВА

**Квасников Иридий Александрович**

**Молекулярная физика.** — М.: Эдиториал УРСС, 2009. — 232 с.

Предлагаемое пособие по разделу «Молекулярная физика» для учащихся школ с повышенным уровнем подготовки по физике и математике соответствует современным представлениям о молекулярном движении и его макроскопических проявлениях. Помимо прикладных вопросов оно содержит полное и последовательное изложение основных положений молекулярной физики. Следует отметить методически правильное построение всего раздела и включение в пособие математических дополнений по тем вопросам, по которым читатель по разным причинам либо недостаточно подготовлен, либо вообще с ними не знаком.

Отличительной особенностью данного пособия является также и то, что значительное место в нем (более 40% объема) уделено микроскопической теории, изложенной в доступном для читателя некантовом варианте и в основном для идеального газа, а также приведенный в заключении краткий обзор актуальных проблем, трудностей и основных направлений развития современной молекулярной физики.

Автор пособия И. А. Квасников является авторитетным специалистом в области статистической физики, опытным преподавателем и методистом, более 45 лет читающим лекции на физическом факультете МГУ по курсам «Термодинамика и статистическая физика» и «Квантовая статистика». В 1992 году он был удостоен Ломоносовской премии «За создание уникального курса и учебного пособия по статистической физике и термодинамике».

Предлагаемое издание может послужить весьма ценным учебным пособием не только для школьников, стремящихся продолжить свое образование в области физико-математических наук на университетском уровне. Оно может оказаться также весьма ценным пособием и для преподавателей, которые могут даже еще расширить его за счет тематики, представленной в заключении книги, а также для студентов нефизических специальностей, изучающих на младших курсах этот предмет в рамках общего курса физики.

Издательство «Эдиториал УРСС». 117312, г. Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, д. 9.  
Формат 70×100/16. Печ. л. 14,5. Зак. № 150.

Отпечатано в АОТ «Политех-4». 129110, г. Москва, ул. Б. Переяславская, 46.

**ISBN 978-5-901006-37-2**

© И. А. Квасников, 1998, 2008

© Эдиториал УРСС, 2008



6270 ID 79042





# Содержание

Предисловие	5	§ 7. I начало термодинамики	47
§ 1. Введение	8	1. Математическое дополнение	48
§ 2. Молекулярно-кинетические представления	12	2. Дифференциальная форма I начала термодинамики	50
1. Макроскопическая система как сплошная среда	12	3. Калориметрирование и уравнение теплового баланса	52
2. Макроскопический объект как система, имеющая внутреннюю молекулярную или атомарную структуру	13	§ 8. Идеальный газ; процессы, циклы	56
§ 3. Масштабы физических величин в молекулярной системе	16	1. Уравнение состояния идеального газа	56
1. Массы	16	2. Математические дополнения	59
2. Количество вещества	16	3. Внутренняя энергия идеального газа	62
3. Размеры молекул	17	4. Работа $\Delta W$ и количество тепла $\Delta Q$ для простейших процессов	63
4. Газокинетические параметры	19	5. Адиабатический процесс	64
§ 4. Термодинамические системы и их особенности	22	6. Политропические процессы	65
1. Система многих частиц и ее параметры	22	7. Циклические процессы, совершаемые идеальным газом	66
2. Нулевое начало термодинамики	24	8. Тепловая машина и тепловой насос	67
3. Термодинамическая аддитивность	27	9. Цикл Отто	67
4. Начала термодинамики	29	10. Цикл Карно	68
§ 5. Конкретизация термодинамической системы. Уравнения состояния	31	11. Расчет механического эквивалента теплоты	69
1. Выбор способа макроскопического описания системы	31	12. Барометрическое распределение плотности и давления идеального газа	70
2. Собственно конкретизация системы	34	13. Три несложные задачи	71
3. Работа термодинамической системы	37	§ 9. II начало термодинамики	73
4. Количество тепла и тепловое воздействие на систему	41	1. Формулировки Карно и Клаузиуса	73
§ 6. Физические ограничения термодинамической теории	44	2. Исторические формулировки II начала	77
1. Квазистатические процессы	44	§ 10. Применение начал термодинамики к конкретным физическим проблемам	82
2. Принцип максимальной работы	45	1. Равновесие двухфазной системы	82
		2. Поверхностное натяжение. Капиллярные явления	93
		3. Равновесное электромагнитное излучение	103

4. Основное следствие II начала термодинамики	112	5. Экспериментальная проверка распределения Максвелла по скоростям	162
5. Теорема Карно о максимальном КПД тепловой машины	114	6. Явления переноса в газах	163
6. Энтропия идеального классического газа	115	7. Понятие «идеальный газ»	170
7. Уравнение Ван-дер-Ваальса	116	8. Макроскопические проявления квантовых эффектов в свойствах термодинамических систем	172
<b>§ 11. II начало термодинамики для неквазистатических процессов (вторая часть II начала)</b>	<b>120</b>	<b>§ 13. Некоторые дополнительные вопросы</b>	<b>182</b>
1. Основное неравенство и следствия второй части II начала	120	1. Проблема замкнутости математического аппарата квазистатической термодинамики. III начало термодинамики	182
2. Несколько задач на расчет изменения энтропии при необратимых процессах	122	2. Эффект Джоуля—Томсона	184
<b>§ 12. Микроскопическая теория (элементы кинетических представлений о природе теплового движения)</b>	<b>126</b>	3. Физика низких температур (некоторые проблемы)	188
1. Введение и математические дополнения	126	4. Квантовые газы и квантовые жидкости	193
М-1. Понятие вероятности	129	5. Фазовые переходы и их классификация	200
М-2. Распределение Гаусса	137	6. Критические явления и гипотеза подобия	209
М-3. Двух- и трехмерные распределения	141	<b>§ 14. Заключение. Проблемы теории и задачи молекулярной физики</b>	<b>213</b>
2. Классические газы. Распределение Максвелла	145	1. Теория равновесных систем	213
М-4. Об одном функциональном уравнении	152	2. Теория неравновесных систем многих частиц	214
3. Примеры использования распределения Максвелла	157	3. Тепловые шумы и случайные процессы	215
4. Распределение Максвелла—Больцмана	161	4. Реальная структура молекул	215
		5. Молекулярные проблемы экологии	218
		6. Проблема времени в механике и статистической физике	218

# Предисловие

---

Предлагаемая книга задумывалась автором как пособие для старшекласников, обучающихся в школах с повышенным уровнем подготовки по физике и математике. В российскую практику в последнее время все более и более входит так называемое «среднее образование по выбору» (специализированные лицеи, профилированные, в частности физико-математические школы и т. д.). И хотя по глубокому убеждению автора наиболее эффективное обучение (на любой его стадии), наиболее полное осознание изучаемого материала реализуется при непосредственном контакте учащегося с педагогом, лектором, профессором и при неслучайном условии высокого профессионализма последних, т. е. когда роль учебного пособия вторична, значение такого пособия в восприятии изучаемого предмета все же достаточно велико. Пособие позволяет учащемуся спокойно, без спешки и без прямого давления авторитетного педагога продумать отдельные моменты, вернуться к пройденному материалу, что-то принять, с чем-то согласиться и в конце концов выработать свое окончательное отношение к рассматриваемому вопросу. Настоящее пособие предназначается тем, кто способен к такой работе и кто хотел бы в будущем продолжать свое образование в области физико-математических наук на университетском уровне.

Тематика пособия, обозначенная как «Молекулярная физика», не означает, что она включает в себя все о молекулах. Этот раздел физики посвящен тем свойствам окружающих нас тел, которые связаны с их молекулярной структурой и происходящим в них молекулярным движением, особенности которого определяются исключительно многотельностью макро-

скопических объектов. (Свойствам же отдельных молекул, их строению и происходящим в них процессам посвящен раздел, называемый атомной физикой.) Явления, связанные с тепловым движением систем, состоящих из большого числа частиц, достаточно характерны и в привычную схему механики не укладываются. Поэтому очень важны вопросы постановочного характера, связанные с аксиоматикой данного раздела физики. Уделяя этим вопросам особое внимание, автор постарался приблизить их изложение к уровню, принятому в современной науке.

Не имея оснований рассчитывать на подготовленного в математическом отношении читателя, автор включил в пособие восемь математических дополнений, в которых в доступной форме (без особой математической строгости) изложил совершенно необходимые для формулировки теории минимальные сведения, касающиеся дифференциального исчисления и теории вероятностей, без использования основных понятий которой невозможно построение микроскопической теории теплового движения. Это позволило не только использовать математическую форму при записи основных соотношений теории и решении простейших задач, но (что существенно) и выстроить весь раздел молекулярной физики в той логической последовательности, в которой он воспринимается на уровне современных научных представлений.

Конечно, если открыть настоящее пособие где-нибудь в середине, то можно увидеть интегралы и все, что им сопутствует, так что совсем неподготовленного читателя это может и отпугнуть. При последовательном же чтении обнаруживается, что прежде чем в тексте появятся какие-либо

элементы высшей математики, читатель познакомится с математическим дополнением, в котором будут даны необходимые пояснения. Автор не принимает упрека — «слишком много математики», он скорее согласится с обратным упреком — «недостаточно полно и строго». Он допускает, что математики также будут недовольны отсутствием строгих доказательств, теорем Эйлера и Вейерштрасса, а также аксиоматики Колмогорова. Тот математический аппарат, который использован в книге — это для нас, физиков обычная наша повседневность, это язык физики, органически связанный со всей ее идеологией, и чем раньше учащийся им практически овладеет, тем полнее он будет воспринимать не только раздел молекулярной физики, но также и механику, теорию электричества и магнетизма и т. д. Высокая математическая культура для учащихся обсуждаемого здесь уровня — это дело будущего, и нет ничего страшного в том, что практическое овладение элементами высшей математики произойдет немного раньше. В конце концов, ребенок начинает двигать руками и ногами, ползать и даже ходить, совершенно не подозревая о существовании теории рычагов, и неразумно упрекать его за то, что, хватая рукой любимую игрушку, он не ссылается на правило рычага Архимеда.

Предлагаемое пособие — это не «решебник» стандартных задач, не сборник формул для заучивания и типовых рецептов для запоминания. Это книга другого типа, в которой особое внимание уделено идеям молекулярной физики, основаниям ее теории, ее трудностям, области ее применимости. В пособиях для «ускоренного» обучения эти вопросы почти не затрагиваются, их задача — по известной методике «накачать» стандартный набор сведений с целью научить решать типовые задачи. Этот способ обучения (как бы научный бодибилдинг) эффективен, обеспечивает потребительский уровень профессионализма и принят в ряде развитых стран (людей же с новыми идеями и творчески одаренных проще пригласить извне, соответственно обеспечивая

их материально). Русская традиция среднего и высшего образования несколько иная, она как бы шире по спектру (во многих отношениях), она давала в недавнем прошлом неплохие результаты, и это касается не только физики, но и всех отраслей науки и культуры.

В книге много словесного материала. Это связано, во-первых, со спецификой молекулярной физики, многие положения которой формулируются именно на словах, во-вторых, с упомянутым выше принятым стилем пособия (не справочник рецептов, а скорее книга для чтения), и, наконец, с уступкой возможностям предполагаемого читателя.

Теперь об уровне предлагаемого пособия. Да, он выше, чем это предусмотрено стандартной программой, он может быть даже местами выше возможностей усредненного школьника. Автор считает, что допустить такое превышение лучше, чем дать точную дозу (если таковая вообще существует). Наука — это не медицинский препарат, подлежащий специализации и учету. Чем больше в ней проблем, нерешенных вопросов, тем она интереснее, и не надо бояться сказать о ней больше, чем это положено по регламенту. Ведь на то и в крыловской тройке был лебедь, чтобы тянуть вверх, а уж раки и шуки найдутся всегда (и в изобилии). Впрочем, при первом чтении пособия часть материала (в частности, более сложные прикладные вопросы) можно опустить, это не повредит дальнейшему его изучению, но сократит на первое время общий объем.

Отметим, что материал расположен так, что его сложность монотонно возрастает. Автор даже пошел на включение не только математических дополнений, выходящих за рамки школьной программы, но и описание физических явлений и постулатов, не включаемых в раздел молекулярной физики и в какой-то мере ее опережающих. Приведем пример. Гипотеза квантов, высказанная Планком в 1900 г., была научно подтверждена лишь через четверть века — 25 лет человечество пользовалось этим понятием, и ничего

плохого от этого не случилось. Наоборот, гипотеза в значительной мере стимулировала развитие атомной физики и появление самой квантовой механики. Автор не видит ничего предосудительного в том, что, вводя без доказательства некоторые общие сведения квантовомеханического характера, он использует их при рассмотрении проблем, непосредственно относящихся к проявлению теплофизических свойств рассматриваемых систем.

В тематическом плане, как это следует уже из подробного оглавления книги, автору удалось охватить большой круг явлений, связанных с макроскопическими проявлениями молекулярного движения (исключение составляют лишь случайные процессы и броуновское движение, которые требуют для своего корректного описания привлечения достаточно сложного для школьников и «объемного» математического аппарата). Особенностью данного пособия является также и то, что значительное (более 40% объема) место в нем уделено микроскопической теории, изложенной в доступном для читателя неквантовом варианте и в основном для идеального газа, а также приведенный в последнем параграфе (заключении) краткий обзор актуальных проблем, трудностей и основных направлений развития современной молекулярной физики.

Подводя итог всему сказанному, вернемся снова к вопросу, кому адресовано настоящее учебное пособие. Прежде всего — школьникам, стремящимся продолжить свое образование в области физико-математических наук на универ-

ситетском уровне. Конечно же, — и преподавателям, ведущим соответствующую дисциплину, которые могут даже расширить его тематику за счет проблем, представленных в заключительном параграфе книги. Автор не может не согласиться с мнением рецензентов, полагающих, что данное пособие может пригодиться и студентам естественных факультетов нефизических специализаций, математическая подготовка которых на младших курсах еще невелика и для которых дефицит учебных пособий по молекулярной физике, входящей в состав обязательного курса общей физики, в достаточной мере ощутим.

Автор приносит искреннюю благодарность рецензентам пособия профессорам физического факультета МГУ члену-корреспонденту РАН В. Б. Брагинскому, С. С. Кротову и особенно А. И. Осипову, обсуждение отдельных вопросов с которыми и существенная моральная поддержка способствовали формированию настоящего пособия, а также редактору Р. А. Бунатян, без энергичных усилий которой, взаимопонимания с автором и большой технической работы это издание могло бы вообще не состояться.

Хочется особо отметить редкое в наше время внимание, проявленное лично к автору и к его работе со стороны руководителя издательства «УРСС» Доминго Марин Рикой, ответственного редактора Н. В. Финогеновой и всего коллектива издательства, благодаря усилиям которых работа по изданию данного пособия, причем практически в безукоризненном исполнении, была доведена до полной реализации.

Нас окружает мир. Он бесконечно огромен. Он бесконечно разнообразен. Многообразие происходящих в этом мире явлений связано не только с бесчисленностью его объектов, его частей, но и с разнообразием связей между этими объектами. Не повторяя любимой фразы Козьмы Пруtkова, заимствованной им якобы у Декарта, все же отметим, что человеческие возможности в области познания мира весьма ограничены не только в смысле возможностей человеческого мозга, но и просто как в пространственном отношении, так и во временном. В связи с этим можно разделить с достаточной степенью условности область исследований и сделать это прежде всего именно по пространственным и временным масштабам рассматриваемых явлений. При этом образуются как бы три большие части.

**1. Вселенная**, ее строение, ее эволюция. Масштабы (пространственные и временные) с обывательской точки зрения грандиозны. Информация, которая поступает к нам из Вселенной, — это в основном электромагнитное излучение в широком диапазоне частот. Человек, изучающий далекий космос, во многих случаях наблюдает как бы мгновенные фотографии участков Вселенной, фиксирующие разные фазы сходных процессов, происходящих в разных ее частях. Изучая эти данные, люди обобщают их, строят теории, в той или иной мере объясняющие эти явления, и даже делают прогнозы.

**2. Земля**, отдельные находящиеся на ней объекты и ее ближайшее окружение. Эта часть окружающего нас мира доступна нам для проведения непосредственных измерений, осуществления заранее

запланированных экспериментов, которые можно моделировать в лабораторных условиях, многократно повторять, уточняя получающиеся результаты, и т. д.

**3. Микромир**, строение молекул, из которых состоят окружающие нас предметы, строение отдельных атомов, составляющих молекулы, структура и свойства элементарных частиц, из которых построены эти атомы, природа и особенности полей, обеспечивающих взаимодействие этих частиц друг с другом. Этих объектов исследователь непосредственно не видит, но он создает приборы (ускорители, нейтронные источники и т. д.) и с помощью уже существующих теоретических представлений об этих явлениях планирует, а затем проводит эксперименты, вскрывает новые закономерности микромира, углубляет свои теоретические знания в этой области и т. д.

Из этих трех областей, условно разделенных нами как бы по масштабному принципу, к нам относится вторая — область исследования объектов, которые принято называть макроскопическими объектами, и связанных с ними явлений. Но даже ограничиваясь этой областью, мы не можем сразу заметить, что окружающие нас макроскопические системы очень сложны, а происходящие в них явления настолько многообразны, что описать или объяснить их с помощью одной (даже очень сложной) теории не удастся: невозможно написать универсальную формулу, которая давала бы ответ на все вопросы, касающиеся выбранной нами части мира.

В эпоху древнего мира наиболее образованные представители своего времени воспринимали окружающий мир как единое целое, объединяя свои представления



о нем с определенными общими философскими построениями. Подобных философских школ было много, и они были достаточно разнообразны. До нас дошли упоминания о греческих философах начиная с VI века до нашей эры, но их учения возникали не на пустом месте: не надо забывать, что существовали и более древние, чем греческая, цивилизации, в частности такая мощная как египетская. Дошедшие до нас общие рассуждения из области натурфилософии древних, а подчас и не очень древних мыслителей, несмотря на их образность, в целом умозрительны, достаточно расплывчаты и неконкретны, в связи с чем в продуктивном смысле они мало что дали для развития физики как науки (напомним только, что понятия, обозначаемые словами «физика» и «механика» были введены в обиход Аристотелем, жившим в IV веке до нашей эры).

Дело становления физики как науки существенно сдвинулось лишь тогда, когда люди догадались, что целесообразно рассматривать не весь мир целиком, а выделять и анализировать отдельные группы характерных явлений, как бы обособляя их (искусственно или даже мысленно) от других. Так, на основе рассмотрения только перемещений окружающих нас предметов друг относительно друга и выявления закономерностей связанных с этими процессами явлений образовался раздел физики, называемый механикой. Основы ее как самостоятельной науки были окончательно сформулированы Исааком Ньютоном чуть более 300 лет назад, именно он сформулировал ее как замкнутый аппарат, который позволил решать любые задачи о механическом движении и механическом равновесии тел на уровне математического расчета.

Анализ реакций систем по отношению к их нагреванию, сжатию или растяжению, исследование изменений состояния систем, не связанных с их перемещениями (в механическом понимании) привело полтора столетия назад к становлению раздела физики, называемого термодинамикой, а к концу прошлого ве-

ка — к ее молекулярной модификации, которую называют теперь статистической физикой (или статистической механикой, а иногда и статистической термодинамикой). Установление законов взаимодействия вещества с электромагнитным полем в конце прошлого века стало основой такого раздела физики как электродинамика, анализ особенностей спектров излучения и связанных с ними микроскопических явлений в начале XX века привел к формулировке основных законов микроскопического движения на уровне отдельных молекул и атомов, к рождению и развитию физики квантовых явлений. Дальнейшее углубление в познании мира — это изучение структуры ядер (ядерная физика) и далее — структура самих элементарных частиц и связанных с ними полей (квантовая теория поля, теория элементарных частиц) и т. д.

Каждый из упомянутых выше исторически образовавшихся разделов физики — это не только этап, это как бы отдельная отрасль со своими исходными законами (называемыми часто «началами»), своим математическим аппаратом, своими методами исследования и, конечно, со своими исторически сложившимися кадрами специалистов, включая как основоположников, так и тех, кто продолжает развивать исследования в этих областях физики.

Конечно, в природе такой изолированности отдельных видов ее движения друг от друга нет, эта предполагаемая в отдельных разделах изолированность условна, это как бы предельные случаи, когда в каком-либо физическом явлении выделяются основные механизмы, движущие этими явлениями, а другими как бы пренебрегается. Рассмотрим в качестве простого примера известную задачу о том, как скатывается маленький шарик с наклонной плоскости. Естественно, что в первую очередь мы интересуемся механикой этого явления, измеряем время, определяем скорость, ускорение и т. д., т. е. решаем идеализированную модельную задачу, совершенно отвлекаясь от того, что в этом шарике (и в самой

наклонной плоскости тоже) происходят и другие изменения. А между тем шарик может изменять свои температуру и объем, может немного изменить свою правильную форму, он взаимодействует с окружающей средой, что-то с него может испариться и наоборот — что-то прилипнуть, он взаимодействует с электромагнитным излучением (благодаря последнему мы его видим и тем фиксируем последовательность его механических состояний), внутри его могут происходить и химические процессы, и ядерные (какой-либо неустойчивый изотоп распался за время эксперимента) и т. д. и т. п. Если эти сами по себе интересные, но в данном случае неучтенные эффекты регулярны, т. е. при каждом новом скатывании шарика они с абсолютной точностью воспроизводятся, то их можно соответствующими методами в конце концов учесть и рассчитать, добавив к решению механической задачи конкретную поправку. Но такая ситуация — это редкий случай. Чаще всего неучтенные обстоятельства не являются регулярными и имеют, как говорят, случайный характер (или характер флуктуаций). В этом случае решение механической задачи определит лишь тот конечный результат, который при повторных скатываниях шарика будет воспроизводиться хотя и не всегда, но все же чаще, чем другие.

Математическое оформление каждого из упомянутых нами разделов физики в их современном состоянии не только специфично, приспособлено к решению задач только определенного типа, но часто и очень сложно (теперь аналитические методы решения задач во многих случаях срastaются с численными методами, связанными с использованием современной вычислительной техники). Это обстоятельство нашло отражение также и в научной литературе: научные журналы (объем которых, кстати, за последние десятилетия неимоверно увеличился) у нас и за рубежом специализированы по конкретным достаточно узким вопросам. Понятно поэтому, что при существующем теперь уровне развития физических наук

невозможно быть одинаково высококвалифицированным специалистом сразу во всех областях физики. В лучшем случае исследователь имеет общее представление в целом о выбранной им отрасли, а специализируется он только в какой-либо узкой области (это в равной степени относится как к экспериментаторам, так и к теоретикам). Ситуация в этом отношении подобна той, которая складывается в оркестре, когда каждый его член может быть музыкантом в высоком понимании этого слова, но специалистом как правило только по отношению к одному выбранному им с детства инструменту. И при этом саму музыку делают все музыканты вместе.

Изложенная выше схема деления физической науки по отдельным отраслям несмотря на ее условность прижилась, она общепринята и оказалась достаточно удобной. Существуют и другие критерии разделения, например, принятое в официальных сферах деление естественных наук на математические, физические, химические, биологические и т. д. Сто лет назад такое деление, может быть, было естественным. Теперь же, когда современные экспериментальные методы физических исследований, доходящих до внутримолекулярного уровня, глубоко проникли в химию и биологию, когда без использования методов квантовой физики невозможно объяснить некоторые явления, считавшиеся раньше химическими или биологическими, когда без использования современных методов математической обработки невозможно извлечь необходимые результаты как из экспериментального материала, так и из теоретических разработок, такое разделение по «ведомственному» принципу уже не представляется безусловно рациональным.

И наконец, в последнее время начал обсуждаться еще один принцип деления, с которым, как это ни парадоксально, соглашаются не только некоторые известные физики, но и естествоиспытатели других профессиональных ориентаций: признается мир, происходящие в котором



явления безусловно подчинены ненарушаемым законам (т.е. бессчетное число раз проверенным на практике законам механики, термодинамики, электродинамики и т.д.), и признается параллельно ему существующий мир человеческой психологии, в котором есть место и религиозным представлениям, и разного типа парапсихологическим явлениям. Здесь открывается огромное поле для самых разнообразных заключений. В их оценке, однако, надо стараться сохранять меру: сколько бы мастер телекинеза ни напрягался, глядя на платиново-иридиевый эталон килограмма, его давление на подставку не изменится ни на сотую долю миллиграмма; точно так же, сколько бы воздушных пассивов (даже транслируемых по телевидению) специалист по мануальной технике удлинения конечностей не производил над платиново-иридиевым эталоном метра, его длина не изменится

ни на сотую долю миллиметра. Дело тут, конечно, не в примитивных международных эталонах: сложнейшие физические установки, такие, например, как гигантские ускорители, занимающие площадь целого города, рассчитанные на основе физических законов и построенные людьми, устойчиво и с невероятной точностью работают, выдавая устойчивые результаты, и никак не реагируют на «парапсихологическое» воздействие на них живущего в этом городе населения.

Итак, заканчивая введение, отметим в качестве общего вывода всего сказанного выше: приступая к изложению какого-либо конкретного раздела физики, мы должны прежде всего четко представить себе предмет исследования, выделив его из множества других, указав его характерные качества, а также особенности тех явлений, в которых эти качества проявляются.

Мы договорились во введении, что ограничим свое рассмотрение макроскопическими объектами (их называют часто системами лабораторных размеров). Не производя пока разделения происходящих с ними явлений по качественным признакам (т. е. не разделяя эти явления на чисто механические, тепловые, электродинамические и т. д.), отметим два возможных и используемых на практике общих подхода к исследованию этих систем.

### 1. Макроскопическая система как сплошная среда

Такую систему можно резать на части (сколь угодно малые), которые одна по отношению к другой ничем не выделены, можно вводить удельные характеристики (в расчете на единицу веса или объема), можно рассматривать не всю систему, а какой-нибудь характерный ее кусочек, и затем получающиеся выводы распространить на всю систему. При этом мы не интересуемся ни химическим составом, ни молекулярной структурой нашего объекта, а исследуем его свойства с помощью приборов (являющихся такими же системами лабораторных размеров), как бы тоже не имеющих внутренней структуры: мы измеряем линейные размеры тел и их расположение в пространстве линейкой, мы определяем массы тел и их частей весами, мы определяем давление манометром и т. д. При этом макроскопический прибор играет роль своего рода объективного беспристрастного судьи:

во-первых, совершенно несущественно, как этот прибор устроен, как фиксируется температура — высотой столбика ртути, высотой столбика подкрашенного спирта, величиной сопротивления про-

водника, или как-либо еще, как устроен манометр — ртутный он или с пружиной типа анероида, есть в нем мембрана или нет, как измеряется длина — прикладыванием линейки или с помощью датчика со световым лучом и т. п.;

во-вторых мы молчаливо предполагаем, что проводимые измерения не влияют на свойства исследуемого макроскопического объекта и не влияют на происходящие с ним процессы, а только регистрируют нужные нам величины, никак не повреждая при этом самих систем.

Условность этого подхода очевидна уже вследствие только что сказанного: каждый взрослый человек знает, что при установлении диагноза у больного берут кровь (несколько капель из пальца или несколько пробирок из вены), а если нужно, то и откусывают кусочек живой ткани для проведения соответствующих анализов. Может быть этот пример и грубый (и из другой области), но в процессе измерения любой физической величины происходит взаимодействие прибора с объектом исследования, и это взаимодействие что-то в самом объекте и в его состоянии меняет: после измерения он уже в какой-то мере (желательно, конечно, чтобы в малой) становится другим.

Выискивать недостатки и критиковать всегда легко. Но надо иметь в виду, что, несмотря на всю ограниченность и условность представлений о сплошной (или непрерывной) среде, этот подход дал очень много: он позволил установить основные законы таких разделов физики, как механика, термодинамика и электродинамика, и при этом практически целиком разработать соответствующие методы теоретических расчетов. Успех этих исследований оказался настолько

несомненным, что была сделана естественная попытка перенести эти установленные на макроскопическом уровне законы физики (которые уже с начала XX века стали называть классическими) и на явления, происходящие на микроскопическом уровне (нарушения в этих классических законах были замечены, а затем и установлены на теоретическом уровне только в начале этого века, когда были сформулированы законы квантовой механики и квантовой теории поля).

Высказанные по поводу конкретной ситуации (система как сплошная среда) соображения являются иллюстрацией общего подхода и общих требований, относящихся к любым физическим исследованиям: надо с самого начала отдавать себе отчет в приближенности принимаемого способа рассмотрения (в данном случае приближения, позволяющего пренебречь эффектами, возникающими вследствие молекулярной структуры рассматриваемых объектов) и поэтому не абсолютизировать его и не требовать впоследствии того, что он заведомо не может дать в силу исходных позиций (так сказать, по своему построению).

## **2. Макроскопический объект как система, имеющая внутреннюю молекулярную или атомарную структуру**

Представления о микроскопической структуре окружающих нас предметов на протяжении истории человечества возникали неоднократно, однако, не подтверждаемые какими-либо экспериментальными фактами, они носили откровенно умозрительный характер, и поэтому мы не будем здесь вспоминать и классифицировать варианты подобных словесных построений. Обратимся сразу к новому времени. Тут прежде всего необходимо отметить, что идея молекулярного строения веществ подкреплялась развитием химических наук: запись любой химической реакции — это по сути признание существования молекул, состоящих из атомов отдельных элементов, как струк-

турных единиц вступающих в реакцию веществ. В физических науках историческим толчком к развитию молекулярно-кинетических представлений послужило открытие, сделанное в 1827 г. английским ботаником Робертом Брауном: в поле зрения микроскопа он наблюдал хаотическое движение плавающих в жидкости мелких частиц (заведомо неживых). Для объяснения этого явления пришлось предположить, что наблюдаемые частицы краски изменяют траекторию своего движения в результате столкновений с отдельными молекулами воды. Заметим сразу, что наблюдается только следствие этих столкновений, так как сами молекулы воды с помощью обычного микроскопа увидеть просто нельзя — их размеры много меньше (грубо говоря, в тысячу раз) тех длин волн света, которые воспринимаются человеческим глазом. Как выяснилось впоследствии, аналогия броуновского движения с игрой бильярдных шаров оказалась сильно упрощенной: броуновская частица изменяет траекторию своего движения не в результате столкновений с отдельными частицами, а вследствие ее относительно больших размеров (если она видна в микроскоп, то ее линейные размеры заведомо больше длины волны падающего света) — сразу с очень большим числом молекул окружающей ее среды, что существенно отражается на всем характере ее движения, приобретающего черты случайных блужданий. Однако, несмотря на это, идею о тепловом движении как о молекулярном процессе, происходящем в окружающих нас телах, после обнаружения блуждания мелких частиц закрыть стало уже невозможно.

В настоящее время молекулярно-кинетические представления являются чуть ли не само собой разумеющимися. Исторически все было сложнее: в начале прошлого века (а это уже время паровых машин) в теплотехнических расчетах теория теплорода была непререкаемой и освященной высокими авторитетами, начиная с Антуана Лавуазье (1770-е годы). Полагалось, что теплород — это некая нематериальная жидкость, которая

перетекает от одного тела к другому, вызывая повышение или понижение температуры или изменение агрегатного состояния (например, плавление или испарение), причем количество перетекающего теплорода приравнялось тепловому эффекту, который стал измеряться в калориях, введенных в обиход Джозефом Блэком в 1760 г. То что калория является тепловой единицей энергии, причем той самой энергии, называемой со времен Ньютона «движущей силой», которая в механике измеряется в килограммометрах, эргах или джоулях, а в электродинамике еще и в электрон-вольтах, было установлено позже, лишь к середине прошлого века (мы еще вернемся к этому важному вопросу, когда будем говорить о законе сохранения энергии как фундаментальном законе природы).

Окончательное утверждение молекулярно-кинетической теории произошло только к 1860 году, когда английский физик Джеймс Клерк Максвелл написал свою знаменитую формулу (называемую во всем мире распределением Максвелла), определяющую распределение относительного числа частиц газа по их скоростям, с помощью которой стало возможным производить расчеты целого ряда величин, характеризующих данную молекулярную систему.

Качественно тепловое движение в газах и жидкостях с молекулярно-кинетических позиций выглядит следующим образом. Молекулы, чаще в подобных рассуждениях именуемые частицами, свободно передвигаются в пространстве по всем направлениям с любыми скоростями, но при этом они взаимодействуют, например, сталкиваются друг с другом (в газах относительно редко, в жидкостях — чаще), и этот непрекращающийся процесс взаимодействия приводит к появлению у данной системы в целом определенных характерных черт (которые, как всегда у физиков, могут быть зафиксированы с помощью определенным образом подобранных численных показателей), не только отличающих ее от других систем, но и определяющих ее конкретное состо-

яние. Далее, частицы взаимодействуют (пусть через те же столкновения) с датчиками лабораторных приборов, помещенных в систему (с термометром, манометром и т.д.), определяя их показания, характеризующие данное состояние системы.

Немаловажно отметить характерные моменты взаимодействия частиц системы со стенками сосуда, в который она помещена: во-первых, соударения частиц о стенку определяют конкретную среднюю величину давления на нее, и если какой-либо участок стенки подвижен (например, поршень в цилиндре или растягивающийся участок стенки), то, отодвигая его, система из хаотически движущихся молекул может совершать работу в самом обычном механическом понимании этого слова (как произведение силы на перемещение); во-вторых, взаимодействие частиц даже с неподвижной стенкой обуславливает не только силовое давление на нее, например, через дно чайника, поставленного на огонь, происходит процесс нагревания системы, который с молекулярной точки зрения выглядит как передача части кинетической энергии частиц раскаленного газа (пламя горелки) через столкновения молекулам, из которых состоит дно сосуда, а те, в свою очередь, через столкновения с частицами воды передают и ей какую-то часть этой энергии, вызвав соответствующее повышение ее температуры.

Мы остановились выше только на четырех моментах, иллюстрирующих роль молекулярно-кинетической природы рассматриваемых систем, состоящих из большого числа частиц: в формировании ее состояния, в характере ее взаимодействия с лабораторными приборами, в процессе совершения ею механической работы и в процессах, связанных с переносом энергии и нагреванием системы. Существует еще много ситуаций, интерпретация которых естественным образом связана с молекулярно-кинетическими представлениями, например процессы диффузии, процессы с трением и выделением при этом тепла. Их качественное

рассмотрение несложно и может быть выполнено читателем самостоятельно.

К концу прошлого века, особенно после основополагающих работ австрийского физика Людвиг Больцмана по кинетической теории газов, уже никто не сомневался, что тепловое движение в газах и жидкостях непосредственно связано с трансляционным движением составляющих эти системы молекул. Несколько позже сформировались представления о тепловом движении в твердых телах (составляющие твердое тело атомы образуют пространственную кристаллическую решетку и свободно перемещаться не могут) как о совокупности колебательных процессов, связанных с отклонениями атомов кристалла от положения их равновесия в каждом из его узлов.

Необходимо заметить, что изложенная выше на качественном уровне концепция — это не просто разговоры — изложенные представления поддаются математической обработке с получением результатов, которые могут быть сопоставлены с измеряемыми на практике характеристиками системы. Конечно, не все расчеты просты, некоторые удастся провести только приблизительно, а некоторые — только с применением вычислительной техники (с использованием мощных ЭВМ удалось даже получать на экранах как бы живые картинки тех молекулярных процессов, о которых мы говорили выше).

И наконец, последнее замечание: представленная выше картина теплового движения, когда частицы летают, сталкиваются и т. д., вся целиком основывалась

на представлениях об этих частицах как классических объектах, т. е. таких тел, движение которых подчинено законам классической механики Ньютона. Эти законы считались непогрешимыми и объясняли, казалось бы, все, кроме, как выяснилось при подведении итогов развития физических наук в XIX веке известный английский физик Вильям Томсон (он же лорд Кельвин), оставшегося на всем научном небосклоне «маленького облачка» — неясностей с теорией электромагнитного излучения. Полная расшифровка этих «неясностей» произошла в XX веке и была связана с открытием и разработкой нового типа механики — квантовой механики (классическая механика Ньютона явилась ее частным предельным случаем), законам которой подчинены не только все процессы, происходящие на внутриатомном и внутримолекулярном уровне, но и многие явления, имеющие откровенно макроскопический характер. С принятием квантовомеханического подхода значительно усложняется интерпретация молекулярных явлений, далеко не всегда можно говорить о траекториях частиц, нельзя их различать и перенумеровывать, не все допустимые с точки зрения классической теории состояния оказываются возможными и т. д. и т. п., но все основные представления молекулярно-кинетической теории, модифицируясь в соответствии с квантовомеханическим аппаратом, сохраняются неизменными. В своем дальнейшем изложении мы ограничимся в основном рассмотрением только классических систем, состоящих из большого числа молекул.

# §3

## Масштабы физических величин в молекулярной системе

Покончив с кратким обзором общих положений кинетической теории, остановимся теперь на вопросе о характерных для данного уровня рассмотрения масштабах.

### 1. Массы

Чтобы не пользоваться многозначными цифрами с большим числом нулей после нуля целых и запятой, договорились измерять массы атомов и молекул в единицах самого легкого атома — атома водорода  $H_1^1$  (нижний индекс — номер элемента в таблице Менделеева, верхний — атомный вес), состоящего из одного протона и одного электрона. Заглянув в таблицу физических величин, можно узнать, что масса протона  $m_p = 1,67265 \cdot 10^{-27}$  кг ( $1,67265 \cdot 10^{-24}$  г), а масса электрона в 1836 раз меньше. Первоначально атомные веса записывались в периодической таблице Менделеева в единицах массы  $H_1^1$  как целые числа. Дробные же значения атомных весов в современной таблице Менделеева связаны с тем, что, во-первых, за счет разного числа нейтронов в ядре существуют изотопы одного и того же элемента (например, помимо водорода, называемого протием, существуют еще дейтерий  $H_1^2$  и менее устойчивый тритий  $H_1^3$ ), которые в природе образуют смесь; во-вторых, небольшое отклонение атомного веса от целого числа даже для одного чистого изотопа связано с особенностями атомного ядра, в котором помимо целого числа протонов и нейтронов (имеющих, кстати, не совсем совпадающие массы) необходимо учитывать энергию их связи. В наших простых расчетах мы не будем учитывать эти «тонкости», полагая для удобства атомные веса целыми числами. Отметим только, что теперь вместо мас-

сы  $H_1^1$  пользуются несколько уточненной единицей элементарной массы: согласно международному соглашению 1961 года за нее принимают 1/12 часть массы атома углерода  $C_6^{12}$ , которая равна

$$m_0 = 1,660565 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,660565 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Атомные и молекулярные веса определяются в единицах  $m_0$  как  $M = m/m_0$ , где  $m$  — масса данного атома или данной молекулы. Например, молекулярный вес газообразного водорода  $H_2$  равен

$$M(H_2) = 2 \cdot 1 = 2,$$

молекулярный вес воды

$$M(H_2O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18,$$

углекислого газа

$$M(CO_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44.$$

Для твердых тел, в узлах кристаллической решетки которых расположено по одному атому, молекулярный вес определяется аналогичным образом (т. е. в соответствии с данными, содержащимися в таблице Менделеева), например, для алюминия  $Al_{13}^{27}$  и меди  $Cu_{29}^{64}$  имеем

$$M(Al) = 27; \quad M(Cu) = 64.$$

В узлах решетки могут находиться целые комплексы атомов, например, состав ячейки минерала берилла (прозрачные зеленые кристаллы которого называют изумрудами) — это  $Be_2Al_2Si_6O_{18}$ , а для турмалина и слюды формулы занимают почти по целой строчке. Молекулы же органических соединений, входящих в биологические структуры, могут состоять из тысяч символов.

### 2. Количество вещества

В качестве единицы количества какого-либо вещества договорились брать



столько граммов этого вещества, сколько единиц в его молекулярном весе. Эту порцию вещества называют грамм-молекулой или просто моле́м. Эту величину обозначают  $M_0$  ( $M_0 = M \cdot 1 \text{ г}$ ). Для водорода  $M_0(\text{H}_2) = 2 \text{ г}$ , для воды  $M_0(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г}$ , для кислорода  $M_0(\text{O}_2) = 32 \text{ г}$ , для меди  $M_0(\text{Cu}) = 64 \text{ г}$ . По построению этой величины ясно, что все грамм-молекулы разных веществ содержат одно и то же количество молекул. Это количество называют *числом Авогадро* в честь итальянского физика Амедео Авогадро, который в 1811 году сформулировал газовый закон, согласно которому в равных объемах, занимаемых различными разреженными газами при одинаковом давлении и равной температуре, содержится одинаковое количество молекул, непосредственно вытекающий из развиваемых нами представлений (см. § 8). Так как масса одной молекулы равна  $m = M \cdot m_0$ ,

$$N_A = \frac{M_0}{m} = \frac{M \cdot 1}{M m_0} = \frac{1}{m_0}.$$

Подставляя сюда величину элементарной массы  $m_0 \cong 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ , получим

$$N_A \cong 6 \cdot 10^{23} \text{ частиц/моль}$$

(более точные расчеты дают величину  $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ).

### 3. Размеры молекул

Заранее ясно, что диаметр или длину молекулы никакой «линейкой» не измерить. Размеры и форма рассматриваемых нами частиц определяются косвенно, например, по тому, как они в результате взаимодействий рассеиваются друг на друге. С помощью вспомогательных экспериментов (например, по рассеянию отдельных частиц на мишенях из других частиц) или на основе теоретических заключений определяется потенциал взаимодействия частиц друг с другом (потенциальная энергия одной частицы, находящейся в зоне действия другой).

На рис. 1 изображено характерное для систем, состоящих из электрически нейтральных молекул, поведение по-

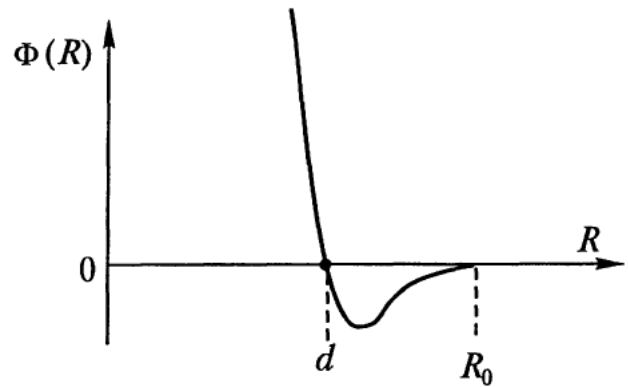


Рис. 1. Характерный график потенциала взаимодействия двух частиц газа из нейтральных молекул

тенциальной энергии взаимодействия частиц  $\Phi(R)$  в зависимости от расстояния  $R$  между их центрами. Отметим некоторые характерные особенности этой функции. При расстояниях между частицами, больших, чем  $R_0$ , потенциальная энергия взаимодействия практически постоянна и равна нулю, частицы не взаимодействуют, они безразличны друг по отношению к другу. Если же уменьшать расстояния между частицами, то, начиная с расстояния  $R_0$ , называемого радиусом взаимодействия, потенциальная энергия  $\Phi(R)$  уходит вниз — это зона притяжения частиц друг к другу. При дальнейшем их сближении график функции  $\Phi(R)$  уходит резко вверх — это зона отталкивания частиц друг от друга. Графики  $\Phi(R)$  для разных молекул, конечно, различны, кроме того, это взаимодействие зависит не только от  $R$ , но и от пространственного расположения молекул, так как в большинстве случаев они не симметричны (к примеру, если атомы инертных газов сферически симметричны и их можно сопоставить с «шариками», то молекулы двухатомных газов — это уже не шарики, а скорее «гантели»), и имеются определенного рода конфигурации, при которых взаимодействие частиц сильнее, чем при других. Для газов и жидкостей эта анизотропия, может быть, не так уж заметно проявляется. В твердых же телах именно она определяет кристаллическую структуру данного вещества. Этих структур много, их классификация довольно сложна.

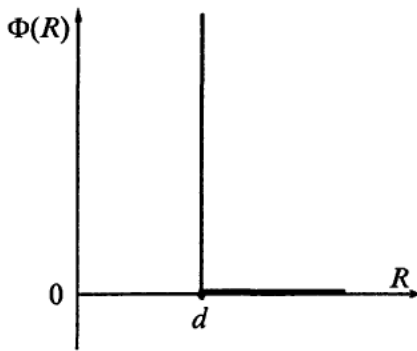


Рис. 2. Потенциал взаимодействия абсолютно твердых сфер

Самые простые из них: гексагональная плотная упаковка (для случая, когда  $\Phi(R)$  зависит только от расстояния  $R$ ), кубическая (простая, объемцентрированная, гранецентрированная) и т. д.

На рис. 2 представлен упрощенный вариант потенциала взаимодействия  $\Phi(R)$ , когда частицы взаимодействуют по закону абсолютно упругих шаров с диаметром  $d = 2r_0$  ( $r_0$  — радиус шарика). При  $R > d$  они совершенно независимы друг от друга и движутся свободно, а при их сближении до  $R = d$  происходит столкновение, частицы мгновенно отталкиваются друг от друга по закону упругого удара. Так как в этой модели притяжения частиц нет, она может быть использована только для случая достаточно разреженных газов.

Выясним теперь, что мы будем понимать, говоря о размерах частиц. В случае твердых шариков вопрос ясен: размер молекулы — это диаметр жесткой сферы  $d$ . Для более сложных случаев, например даже для варианта, изображенного на рис. 1, такой ясности уже нет. Обычно считают, что условный размер частицы определяется величиной  $d$ , т. е. того расстояния, с которого при уменьшении  $R$  начинается резкое отталкивание частиц друг от друга. Конечно, это условно, так как, во-первых, в отличие от абсолютно жестких шариков, в рассматриваемом случае «шарики» можно немного вдавить друг в друга: кривая  $\Phi(R)$  при  $R < d$  хотя и крутая, но все же наклонная, а не вертикальная, как на рис. 2; во-вторых, имеется область

притяжения, правда, отличие величины  $d$  от радиуса взаимодействия  $R_0$  невелико: размер потенциальной ямы, в которой сказывается притяжение частиц,  $R_0 - d$ , как правило, меньше диаметра в несколько раз.

Количественную оценку размеров молекул можно сделать разными способами и не прибегая к специальным экспериментам и сложным расчетам. Приведем пример оценки, для осуществления которой не требуется даже заглядывать в справочник физических величин.

Рассмотрим обычную воду. Хорошо известно, что она представляет собой практически несжимаемую жидкость (это ее свойство давно используется в технике, например, в гидродомкратах, гидротормозах и т. д.). На основе этого можно предположить, что среднее расстояние между молекулами воды близко к величине  $d$  (даже при затвердевании при  $t = 0^\circ\text{C}$  среднее расстояние между молекулами льда становится больше, чем у воды: удельный вес льда меньше  $1\text{ г/см}^3$ ). С другой стороны, мы уже знаем, что в 18 г воды содержится  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  молекул, а объем 18 г воды равен  $18\text{ см}^3$ . Поэтому объем  $v$ , приходящийся в среднем на одну частицу, равен

$$v = \frac{V}{N} = \frac{18\text{ см}^3}{6 \cdot 10^{23}} = 30 \cdot 10^{-24}\text{ см}^3,$$

для среднего расстояния между молекулами  $a$ , учитывая, что  $v = a^3$ , а следовательно и для диаметра молекулы воды, получаем оценку

$$a = \sqrt[3]{v} \cong d \cong 3 \cdot 10^{-8}\text{ см}$$

(мы учли, что  $3^3 = 27 \cong 30$ ). Величина  $10^{-8}\text{ см}$  в атомной и молекулярной физике является масштабной и фигурирует довольно часто. Эту величину называют *ангстремом* и обозначают  $\text{\AA}$ :

$$1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{ см} = 10^{-10}\text{ м.}$$

Приведем для общей ориентации несколько конкретных примеров для диаметров молекул обиходных газов: одноатомного гелия, двухатомных водорода, азота и кислорода, трехатомных воды



и углекислого газа, прекрасно понимая при этом, что если о молекулах одноатомного гелия можно говорить как о «шариках», то двух- и трехатомные молекулы уже не обладают сферической симметрией, и об их «диаметрах» можно говорить лишь в каком-то условном газокинетическом смысле:

$$d(\text{H}_2) = 2,7 \text{ \AA}; \quad d(\text{N}_2) = 3,7 \text{ \AA};$$

$$d(\text{O}_2) = 3,56 \text{ \AA};$$

$$d(\text{H}_2\text{O}) = 2,9 \text{ \AA}; \quad d(\text{CO}_2) = 4,5 \text{ \AA}.$$

Мы замечаем, что в общем разброс велик. В ангстремах же измеряются и размеры атомов, составляющих молекулы. Так, величина боровского радиуса водорода (рассчитанного в 1913 г. выдающимся датским физиком-теоретиком Нильсом Бором),  $r_B \cong 0,53 \text{ \AA}$ , т.е. размер атома водорода  $d(\text{H}_1) = 2r_B \cong 1,06 \text{ \AA}$ . В ангстремах же измеряются и длины межатомных связей, например расстояние между центрами атомов кислорода и водорода в молекуле воды (H—O—H) оказывается порядка  $0,977 \text{ \AA}$  и т.д.

Аналогичным образом можно оценивать средние расстояния между узлами кристаллической решетки для твердых веществ. Например, позаимствовав из таблиц физических величин значение удельного веса алюминия  $\rho(\text{Al}) \cong 2,7 \text{ г/см}^3$  и вспоминая, что в соответствии с атомным весом  $M = 27$  в 27 граммах алюминия содержится  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  его атомов, получаем для объема, приходящегося на один атом,

$$v = a^3 = \frac{10 \text{ см}^3}{6 \cdot 10^{23}} \cong 16,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

откуда для расстояния между атомами алюминия (т.е. для постоянной кристаллической решетки  $a$ ) получаем оценку  $a \cong 2,56 \text{ \AA}$ . Если мы возьмем медь ( $\rho(\text{Cu}) \cong 8,82 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 64$ ), то получим тем же способом оценки  $v = a^3 \cong 12,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  и  $a \cong 2,3 \text{ \AA}$ .

В заключение настоящего раздела скажем несколько слов о взаимоотношении молекулярных и атомных масштабов с длиной волны электромагнитного излучения, в частности, света,

о чем мы предварительно упоминали в § 2 (п. 2). Видимый человеческим глазом свет характеризуется длиной волны порядка  $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$  (зеленый луч), которая в тысячу раз больше характерных молекулярных и межмолекулярных масштабов. Кристалл кварца, обычное аморфное стекло или чистая вода для такого электромагнитного излучения представляются сплошной средой ( $\lambda \gg a$ ), как бы не имеющей молекулярной структуры: пучок света на границе с ними отражается или преломляется по известным законам геометрической оптики. Чтобы выявить эту молекулярную структуру, необходимо использовать излучение с длиной волны порядка  $1 \text{ \AA}$ , т.е. жесткое рентгеновское излучение (источником такого излучения в лабораторных условиях является специальный вакуумный прибор, называемый рентгеновской трубкой). С помощью специальной обработки рентгенограмм (т.е. зафиксированных на фотопленке результатов рассеяния рентгеновского излучения на веществе) можно определить пространственную структуру кристалла, определить расстояние между атомами и т.д., но нельзя изучить строение самих атомов и молекул, имеющих те же размеры, что и длина волны излучения ( $\lambda \sim a$ ). Для этого уже необходимо располагать источниками волновых процессов с длинами волн, значительно меньшими молекулярных размеров. Эти волновые процессы связаны с квантовыми особенностями частиц, с помощью пучков из которых «освещают» исследуемый объект. На этой основе работают электронные микроскопы и нейтронографические установки.

#### 4. Газокинетические параметры

К таковым относятся прежде всего две масштабные величины: средняя длина свободного пробега  $\lambda_{\text{св.пр}}$  и среднее время свободного пробега  $\tau_{\text{св.пр}}$ . Через эти величины удается выразить коэффициенты переноса для процессов, происходящих в системе (коэффициенты диффузии, теплопроводности, внутреннего трения

и т.д.). Эти же величины характеризуют релаксационные процессы, связанные с установлением в локальных областях системы определенных (но тоже локальных, относящихся к малой области вблизи выбранной точки внутренней системы) значений температуры, давления, плотности и т.д. В свою очередь, это позволяет при переходе к описанию явлений, для которых характерные пространственные и временные масштабы значительно превышают  $\lambda_{\text{св. пр}}$  и  $\tau_{\text{св. пр}}$  (т.е. в случаях, когда используемые интервалы длины  $\Delta x$  и времени  $\Delta t$  значительно больше указанных величин, т.е.  $\Delta x \gg \lambda_{\text{св. пр}}$ ,  $\Delta t \gg \tau_{\text{св. пр}}$ ), пользоваться приближением сплошной среды.

Установление указанных выше обстоятельств, а также получение конкретных результатов, в которые в качестве характерных «параметров» входят  $\lambda_{\text{св. пр}}$  и  $\tau_{\text{св. пр}}$  — это задача кинетической статистической теории. Это очень сложные в математическом отношении разделы теоретической физики, и если мы будем что-либо делать в этом направлении, то это будут только самые простые и самые наглядные примеры (см. § 12, п. 6).

Заметим теперь, что величины  $\lambda_{\text{св. пр}}$  и  $\tau_{\text{св. пр}}$ , характеризующие усредненные особенности одного и того же явления — свободного пробега частиц, связаны друг с другом коэффициентом, не только имеющим размерность скорости:

$$\lambda_{\text{св. пр}} = \bar{v} \cdot \tau_{\text{св. пр}},$$

но и имеющим физический смысл среднего значения модуля скорости частиц системы  $v = |\mathbf{v}|$ , что и отмечено в приведенной формуле чертой сверху. Величина  $\bar{v}$  тоже является газокинетической характеристикой, определяющей целый ряд кинетических параметров рассматриваемых систем.

Понятно, что указанные величины  $\lambda_{\text{св. пр}}$ ,  $\tau_{\text{св. пр}}$  и  $\bar{v}$  непосредственно не измеряются. Ясно также, что какие-то данные для их расчета должны быть заданы. Мы будем полагать, что заданы массы частиц  $m$  (эта величина входит в выражение для кинетической энергии частицы

$T = \frac{mv^2}{2}$ , для импульса частицы  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  и т.д. и бесследно «пропасть» в расчетах не может), что задана температура системы (мы пока еще не установили, как ее величина связана с интенсивностью теплового движения, но эта связь интуитивно ощущается). Мы покажем в дальнейшем, что задания этих двух величин достаточно для расчета  $\bar{v}$ . Для определения же  $\lambda_{\text{св. пр}}$  и  $\tau_{\text{св. пр}}$  этого явно мало, так как необходимо ввести хотя бы какой-то параметр, характеризующий взаимодействие частиц друг с другом (если не будет взаимодействия, то величина свободного пробега будет бесконечной).

Ради простоты рассмотрим модель упругих шариков (см. рис. 2). В этом случае имеется только один газокинетический параметр, характеризующий взаимодействие частиц — сечение рассеяния  $\sigma = \pi d^2 = 4\pi r_0^2$ . На рис. 3 изображена схема, поясняющая, что такое  $\sigma$ . На частицу, имеющую скорость  $\mathbf{v}$  (она изображена как покоящаяся с центром в точке  $O$ ), налетают частицы со скоростями  $\mathbf{v}'$ . Ось цилиндра  $OX$ , имеющего в основании площадку  $\sigma = \pi d^2$ , направлена параллельно относительной скорости  $\mathbf{v}' - \mathbf{v}$ . Если центр налетающего шарика находится вне этого цилиндра

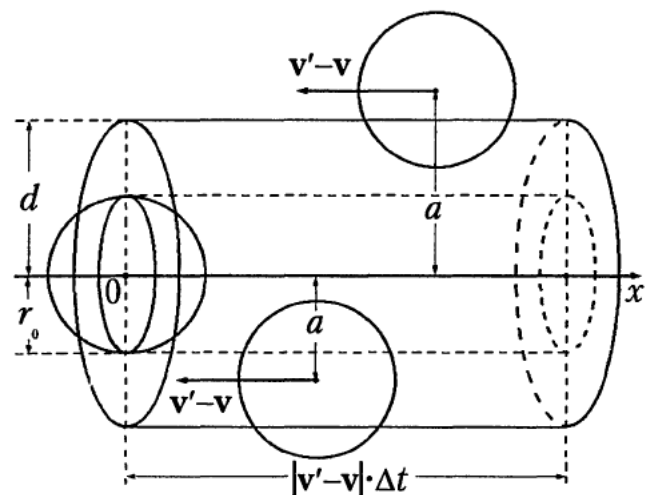


Рис. 3. Схема, определяющая величину сечения рассеяния частиц со скоростью  $\mathbf{v}'$  на частице, имеющей скорость  $\mathbf{v}$ . В случае, когда прицельное расстояние  $a > d = 2r_0$ , столкновений не происходит. Сталкиваются только те частицы, центры которых ориентированы на «площадку»  $\sigma = \pi d^2$

(т.е. прицельное расстояние  $a > d$ ), то столкновения не произойдет, если же центр налетающей частицы находится внутри него (т.е.  $a < d$ ), то столкновение состоится.

Приведем теперь для общего представления о порядках рассматриваемых величин характерные численные значения газокинетических параметров  $\lambda_{\text{св. пр}}$ ,  $\tau_{\text{св. пр}}$  и  $\bar{v}$  (параметр  $\sigma$  связан с размерами молекул, величины диаметров которых мы уже приводили в п. 3), не оставляя намерения получить в последующем изложении (см. § 12, п. 3) необходимые для их расчета формулы. Средняя величина длины свободного пробега молекул, входящих в состав воздуха при нормальных условиях (т.е. при температуре  $t = 0^\circ\text{C}$  и давлении  $p = 1$  ат или 760 мм ртутного столба) имеет порядок  $6 \cdot 10^{-6}$  см, т.е. миллионных долей сантиметра (для легкого водорода —  $11 \cdot 10^{-6}$  см), среднее же время свободного пробега составляет  $1,3-1,5 \cdot 10^{-10}$  с (для водорода —

$0,6 \cdot 10^{-10}$  с). Чтобы длина свободного пробега приобрела макроскопическую величину, например  $0,1 \text{ см} = 1 \text{ мм}$ , нужно понизить плотность газа в 100 000 раз (или снизить давление до величины  $p \cong 10^{-2}$  мм Hg). Средняя величина модуля скорости  $\bar{v}$  для молекул воздуха при нормальных условиях имеет довольно внушительный порядок 400–500 м/с (для молекул водорода даже 1 700 м/с). Не следует, конечно, думать, что молекулы выдыхаемого нами азота или кислорода за секунду окажутся за полкилометра от нас: за одну секунду каждая молекула испытает с другими молекулами в среднем  $1/\tau_{\text{св. пр}} \sim 10^{10}$  столкновений, изменяющих и направление ее полета, и величину ее скорости.

Приведенные выше оценки  $\lambda_{\text{св. пр}}$  и  $\tau_{\text{св. пр}}$  касаются разреженных газов. В плотных средах они, естественно, во много раз меньше (конечно, если о свободном пробеге в этих случаях еще имеет смысл говорить).

Остановимся теперь на характерных особенностях тех систем, которые мы будем в дальнейшем рассматривать и которые в литературе называются термодинамическими (или статистическими) системами. Эти характерные особенности являются скорее признаками этих систем, обязательными их качествами, выделяющими их из множества других, тоже макроскопических систем. Поэтому несоблюдение для рассматриваемой системы какого-либо одного из условий, о которых мы будем говорить ниже, лишает ее права называться термодинамической: эти системы определяются совокупностью сразу всех необходимых качеств, или свойств, характерных именно для этих систем.

### 1. Система многих частиц и ее параметры

Термодинамические системы — это системы, состоящие из большого числа частиц, взаимодействующих друг с другом и с внешними телами (или создаваемыми ими полями). К этой фразе необходимо дать два пояснения: под словом «частицы» мы, как уже договорились ранее, понимаем молекулы или атомы, составляющие нашу систему; слова «большое число частиц» для нас новые, они означают, что количество частиц в системе определяется не штуками, а молями вещества, т.е. число частиц в системе  $N$  измеряется в масштабе числа Авогадро  $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$ .

В связи с последним обстоятельством сразу возникает проблема, как фиксировать (или описывать) состояние системы. Если за основу рассмотрения взять механику Ньютона, то состояние  $N$  частиц мы можем задать, зафиксировав в некоторый момент времени  $t$  (вооб-

ще говоря, произвольный) координаты всех частиц ( $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ ) и их импульсы ( $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ ) (или скорости, так как в рассматриваемом нами нерелятивистском варианте механики импульс частицы  $\mathbf{p}$  и скорость  $\mathbf{v}$  связаны простым соотношением  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ). Дальнейшее поведение системы во времени (или, как говорят, ее *эволюция*) должно определяться с помощью решений уравнений механики для данной системы  $N$  тел. Заранее ясно, что это дело совершенно нереальное. И дело даже не в том, что вручную с помощью карандаша и бумаги такие решения получить невозможно и что даже никакого машинного времени для обсчета системы из  $N \sim 10^{23}$  частиц не хватит (не говоря уже о количестве бумаги, на которой эти решения в их полном виде должны быть записаны). Дело в том, что такие полные решения не нужны: имея дело с системами лабораторных или, как мы уже говорили, макроскопических размеров, мы не фиксируем движение отдельных составляющих ее частиц, а интересуемся ее общими как бы усредненными свойствами, или характеристиками, которые описываются с помощью небольшого числа тоже макроскопических параметров. Остановимся на этом вопросе несколько подробнее.

Во-первых, к таким параметрам относятся объем системы  $V$  и само число  $N$  (или масса системы, так как по числу молей мы определяем и  $N$ : каждая граммoleкула вещества  $M$  содержит  $N_A$  частиц). Эти параметры, имеющие чисто механическую природу, определяют с помощью, грубо говоря, линейки и весов, т.е. с помощью обычных лабораторных приборов.

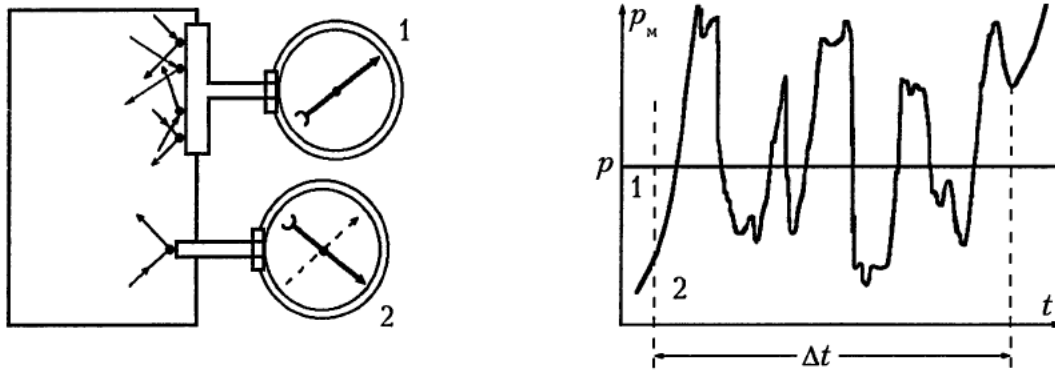


Рис. 4. Схема определения давления в сосуде с газом. Датчик манометра 1 сразу взаимодействует с большим числом частиц системы, и его показание  $p_m(1)$  практически не меняется во времени, соответствуя среднему значению силы, действующей со стороны газа на  $1 \text{ см}^2$ , т. е. гидростатическому давлению  $p$ . Прибор 2 более «точный», он как бы фиксирует реакцию на отдельные столкновения частиц газа с мембраной. Разброс его показаний  $p_m(2)$  велик, и чтобы определить среднее значение давления  $p$ , нужно снимать показания в течение достаточно большого интервала времени  $\Delta t$

Далее, во-вторых, полагая для простоты, что наша система — это газ, мы можем измерить еще один параметр, имеющий тоже механическую природу — это давление газа. И здесь мы должны обратить внимание на характерную особенность — на то, что обычный лабораторный манометр, определяя давление в сосуде, должен провзаимодействовать с большим числом частиц газа, находящихся в этом сосуде, и тем самым определить некоторую их коллективную характеристику.

На рис. 4 в достаточно условной манере нарисованы два манометра, мембраны которых подключены к сосуду с газом. В первом случае датчик манометра сразу взаимодействует с большим числом частиц и на шкале прибора фиксируется сразу некоторое среднее значение  $p$  — силы, действующей на квадратный сантиметр мембраны. Во втором случае (очень «точный» прибор) мембрана так мала, что она взаимодействует с отдельными частицами системы по очереди. Разброс в показаниях прибора велик, и чтобы набрать информацию о всей системе, состоящей из большого числа частиц (а не фиксировать свойства отдельных частиц), мы должны снять много показаний за какой-то интервал времени  $\Delta t$ , чтобы потом взять среднее значение.

Этот простой и наглядный пример позволяет уяснить общее положение, касающееся понятия о макроскопическом параметре системы: это некоторое среднее свойство коллектива частиц, составляющих рассматриваемую систему (именно коллектива, а не отдельных частиц системы), для фиксации которого или требуется достаточно «грубый» прибор, измеряющий эту среднюю величину практически сразу, или при использовании более «тонких» методов измерения необходимо достаточно время для проведения этих измерений, с тем чтобы затем установить среднее значение интересующей нас величины. В дальнейшем мы не будем различать эти крайние возможности, а просто говорить о макроскопическом приборе и его показаниях, определяющих значение данного макроскопического параметра.

Необходимо еще отметить, что в приведенных выше рассуждениях прибор (у нас это был манометр) представляется неким идеальным устройством внемолекулярного плана. На самом деле — это макроскопический объект, состоящий тоже из большого числа своих молекул и атомов, которые, так же как и молекулы системы, которой мы интересуемся и для которой производим измерения, участвуют в тепловом движении, и тот



процесс «усреднения» показаний, который мы выше представляли в откровенно модельном упрощенном виде, на самом деле связан еще и с особенностями используемого прибора, причем не только с происходящим в нем самом молекулярным движением, но и просто в силу обычной инерционности отдельных его частей (рычагов, стрелок и т. д.), смазывающей его реакцию на быстрые колебания воздействия на его датчик (в нашем случае — на мембрану манометра).

Наконец, в-третьих, не все макроскопические параметры имеют наглядную механическую интерпретацию, как, например, давление  $p$  (а также объем  $V$  и количество вещества  $N$ ). При описании состояния макроскопической системы используются также и специфические параметры, которые простых и непосредственных аналогий с механическими величинами не имеют. К таким параметрам в первую очередь относится температура системы. Это понятие в нашей жизни достаточно обиходно. Мы все с раннего детства знакомы с медицинским градусником и смыслом его показаний, мы не упускаем возможности прислушаться к прогнозу температуры воздуха на завтра, наконец, природа одарила нас осязанием, и мы можем наощупь определить, в конце концов, что «горячее» и что «холоднее». В научном плане понятие температуры системы оказалось не простым. Его появление в физике нового времени обычно связывают с построенным Галилео Галилеем где-то в 1592 году прообразом термометра; окончательное же понимание того, что это такое, пришло лишь в первой четверти XX века. Мы будем еще останавливаться на этом вопросе. Сейчас же, находясь в предварительной стадии обсуждения, мы должны констатировать, что исторически температура как физический параметр, характеризующий состояние системы, была введена в научный обиход в результате естественно возникшей необходимости договориться о способах ее измерения и единицах (т. е. приблизительно так же, как возникла договоренность о единицах длины и веса) без

детального уточнения как ее физического смысла, так и принципиальной возможности существования такого параметра.

В качестве единицы измерения температуры мы будем использовать градус Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ), а шкалу температур отсчитывать от так называемой тройной точки воды (в обиходе — *точки таяния льда* или *температуры мокрого снега*), принимаемой за нуль (согласно решению Международного комитета мер и весов от 1968 г. эта температура считается равной не нулю, а  $0,01^{\circ}\text{C}$ ), и в этом случае мы будем обозначать ее буквой  $t$  и называть шкалой Цельсия, либо переносить начало отсчета вниз, так чтобы температура  $t = 0^{\circ}\text{C}$  оказалась равной в этой шкале  $273,15^{\circ}\text{C}$ . Такую шкалу мы будем называть абсолютной и обозначать буквой  $T$ . Она была введена известным английским физиком лордом Кельвиным (родовое исходное имя его Вильям Томсон) в середине прошлого века и поэтому называется шкалой Кельвина. Эта шкала в теоретических расчетах оказывается более удобной, и причину этого мы выясним несколько позже. Для перехода от одной шкалы к другой надо использовать соотношение  $T = 273,15 + t$  или в грубых расчетах просто  $T = 273 + t$ . Существует международная договоренность о реперных точках этих шкал, например, самая известная из них (помимо упомянутой уже точки таяния льда  $t = 0^{\circ}\text{C}$ ) — это точка кипения воды при атмосферном давлении  $p = 1$  ат, которая принимается за  $t = 100^{\circ}\text{C}$ . Другие реперные точки тоже связаны с равновесными состояниями твердой и жидкой фаз или жидкости и пара для целого набора веществ и охватывают широкий диапазон температур (например, точка равновесия жидкого, твердого и газообразного водорода принимается за  $t = -259,34^{\circ}\text{C}$ , т. е.  $T = 13,18$  К, а точка плавления золота — за  $t = 1064,43^{\circ}\text{C}$ ).

## 2. Нулевое начало термодинамики

*Для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при*

фиксированных внешних условиях самопроизвольно достигает. Это свойство, точнее, даже требование к рассматриваемым системам нуждается в пояснениях. Во-первых, здесь говорится о неизменных внешних условиях — эта неизменность понимается как постоянные во времени значения внешних параметров, которые измеряются и фиксируются с помощью «грубых» макроскопических приборов или устройств, о которых мы уже говорили при обсуждении п. 1. Во-вторых, здесь фигурирует термин «состояние термодинамического равновесия»: это такое состояние, когда макроскопические параметры системы не меняются во времени и когда в системе отсутствуют макроскопические же потоки любого типа (т. е. тепловые, диффузионные, гидродинамические и т. д.). В-третьих, сформулированное условие достаточно жестко выделяет класс рассматриваемых систем из окружающих нас предметов. То, что систем, обладающих указанным выше свойством, достаточно много в природе, не вызывает сомнений. Чайник, снятый с плиты, сам остывает до комнатной температуры; чай, раскрученный ложкой в стакане, сам останавливается в своем вращении и т. д. — число таких примеров можно умножить. Но есть и такие системы, которые указанному требованию не удовлетворяют, например, математический маятник без трения, отклоненный на некоторый угол от положения равновесия, начинает свое движение в направлении своего нулевого отклонения, т. е. равновесного состояния, но, достигнув его, он проскакивает по инерции мимо, и процесса самопроизвольного достижения равновесия с остановкой в нем мы не наблюдаем, поэтому подобные системы термодинамическими не являются.

Сформулированный признак термодинамических систем настолько важен, что он получил название «нулевого» начала термодинамики (т. е. аксиоматического утверждения, которое логически предшествует первому и далее началам термодинамики, которые считаются ее основными законами, хотя в историческом плане

эти последние были сформулированы задолго до появления в научном обиходе 0-го начала).

Отметим два важных свойства состояния термодинамического равновесия:

а) В отличие от равновесного состояния механической системы, состояние термодинамического равновесия в общем случае предполагает наличие беспорядочного теплового движения частиц. Состояние термодинамического равновесия — это *подвижное состояние*. С микроскопической точки зрения параметры такого состояния не фиксированы строго во времени — их значения колеблются около средних значений (см. рис. 5). И теперь становится уже более понятным, что оговоренное в п. 1 ограничение на  $N$  снизу (мы полагали  $N \gg 1$ ) связано с тем, что при сравнительно малых величинах  $N$  самопроизвольные отклонения параметров системы от их средних значений (или, как говорят, флуктуации этих параметров) становятся столь значительными, что мы не всегда можем, располагая заданным временем измерения  $\Delta t$ , зафиксировать самонарушающееся (т. е. удовлетворяющее нулевому началу) равновесное состояние системы и ее средние параметры.

б) Состояние термодинамического равновесия имеет своеобразное *свойство термодинамической транзитивности*. Напомним, что в математике свойство транзитивности понимают следующим

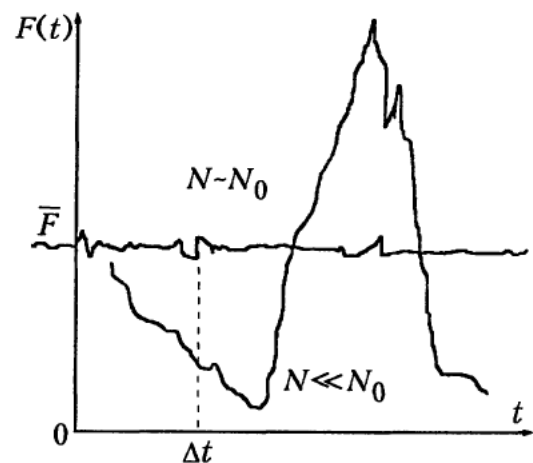


Рис. 5. Нарушение 0-го начала термодинамики в системах, состоящих из небольшого числа частиц, в масштабе времени наблюдения  $\Delta t$

образом: если  $a = b$  и  $a = c$ , то  $b = c$ . Свойство термодинамической транзитивности можно сформулировать в аналогичной форме: *если равновесная система  $A$ , находясь в тепловом контакте поочередно с равновесными системами  $B$  и  $C$ , не изменяет своего равновесного состояния, то тепловой контакт систем  $B$  и  $C$  не изменит и их равновесных состояний* (более кратко: если  $A \sim B$  и  $A \sim C$ , то  $B \sim C$ ). Заметим сразу, что рассматриваемых равновесных систем может быть больше, просто для формулировки принципа транзитивности необходимо как минимум три системы. Механизм этого контакта с молекулярно-кинетических позиций мы уже описали в § 2.

Конечно, сформулированное выше свойство состояния термодинамического равновесия выглядит как опытный факт, до сих пор не знающий исключений. Чтобы сделать это свойство более понятным, представим несколько иную формулировку данного принципа. Пусть мы имеем термодинамические системы  $A, B, C, D, \dots$ ; при установлении теплового контакта между ними (т. е. контакта через теплопроводящие стенки) все они приходят с течением времени согласно нулевому началу термодинамики в состояние термодинамического равновесия. После этого систему, например  $A$ , можно отключить (изъять, отгородить и т. п.) от других, и при этом эти другие системы, да и сама система  $A$ , этого не заметят: их равновесные параметры не изменятся. Эту систему  $A$  можно поочередно подключать (т. е. приводить в тепловой контакт) к системам  $B, C, D$  и т. д., ничего в них не меняя. Это и есть содержание сформулированного выше принципа.

Теперь предположим для наглядности, что система  $A$  — это коробка фиксированного объема  $V$ , в которой находится газ из  $N$  частиц и к которой подключен манометр, показывающий давление этого газа  $p$  (все параметры — механические, непосредственно измеряемые). Подключая эту систему к  $B, C$  и г. д., мы будем наблюдать на этом манометре одно и то же показание  $p$  (пара-

метры  $V$  и  $N$  для простоты мы считаем строго фиксированными). Предположим теперь, что состояние всей совокупности систем  $A, B, C, \dots$  изменилось, например, в системе  $C$  произошла химическая реакция с выделением тепла или произошло еще что-нибудь. Тогда через какое-то время во всех системах вновь установится состояние равновесия, но это будет уже новое состояние равновесия. Манометр  $p$ , подключенный к системе  $A$ , покажет другое значение, причем одно и то же, независимо от того, к какой системе  $B, C, D, \dots$  мы подключаем систему  $A$ . И вот таким образом мы приходим к пониманию того, что такое температура равновесных систем: это тот общий для всех находящихся в равновесии друг с другом различных систем параметр, величина которого характеризует только данное равновесное состояние и который измеряется по какому-либо механическому параметру пробной системы  $A$ , играющей роль термометра. В нашем примере этим механическим параметром было давление, а шкалу манометра предполагалось отградуировать, используя реперные точки, на градусы Цельсия. В других случаях это может быть высота столбика ртути, как это принято во многих термометрах, или электрическое сопротивление, меняющее свою величину при разных температурах и т. д.

Заметим, наконец, что приведенное выше словесное рассуждение можно оформить в виде математической теоремы, однако уровня школьной программы по математике не хватает не только для ее доказательства, но даже и для корректной ее формулировки. Мы остановимся на одном важном следствии из этого сложного материала, не требующем для его рассмотрения математической техники. Предположим, что все системы  $A, B, C, D, \dots$  — это одинаковые порции одного и того же газа, но заключенные в цилиндры, объемы которых имеют самую разную величину, и в эти цилиндры встроены манометры. Пробная система  $A$  по-прежнему играет роль термометра, а все остальные, находящиеся



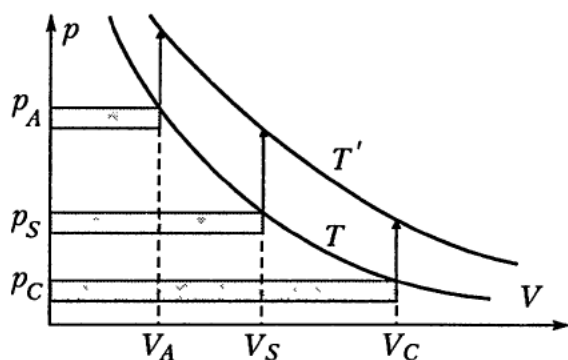


Рис. 6. Построение графиков изотерм для газа

с ней в равновесии, но имеющие разные объемы, отличаются также и по показаниям своих манометров. На рис. 6 для простоты изображены только три таких системы, причем высота расположения каждой соответствует показанию ее манометра, а длина — объему цилиндра. Нетрудно видеть, что если взять не три, а очень много таких систем, то возникнет линия, определяющая давление в цилиндре с газом в зависимости от его объема для состояний, соответствующих одному и тому же значению температуры  $T = 273 + t$  (т.е. одному и тому же показанию манометра  $p_A$ ). Такая линия называется *изотермой*. Если в результате какого-либо воздействия на все системы показание «термометра»  $A$  изменится, например станет больше,  $p'_A > p_A$ ,  $T'_A > T_A$ , то и вся изотерма приподнимется, как это показано на рис. 6. В общем случае, конечно, можно построить сколько угодно различных изотерм. Из этого наглядного построения и представленного на рисунке графика следует весьма общее утверждение: для термодинамических систем всегда существует связь измеряемых «механических» параметров (в нашем случае — это  $p$  и  $V$ , если не считать как бы забытого нами фиксированного значения  $N$ ) с температурой системы (измеряемой не обязательно манометром, а каким угодно устройством). В нашем случае: значение давления в цилиндре определяется не только величиной объема  $V$  (а также «забытым» нами параметром  $N$ , определяющим количество газа), но и значением температуры  $T$ :

$$p = f(V, T)$$

или более точно

$$p = f(V, N, T).$$

Соотношения такого типа называются *уравнениями состояния* термодинамической системы (у нас — это только уравнение состояния газа).

### 3. Термодинамическая аддитивность

Третье свойство термодинамических систем относится к характеризующим ее параметрам, подчиненным так называемому *термодинамическому принципу аддитивности*: все величины, характеризующие или описывающие свойства термодинамических систем, могут принадлежать только к одному из двух классов аддитивности.

Сам класс аддитивности определяется в соответствии с тем, как значение данной величины реагирует на деление равновесной системы на равновесные же макроскопические части. Это деление на части можно осуществлять по-разному (резать, разламывать и т.д.), но для определенности мы будем представлять, что это деление возникает в результате вдвигания бесконечно тонкой теплопроводящей перегородки, разрезающей исходную равновесную систему на две подсистемы 1 и 2 (рис. 7). Если исходная система и ее части являются термодинамическими системами, то для их характеристик в связи с сформулированным принципом реализуется одна из следующих возможностей.

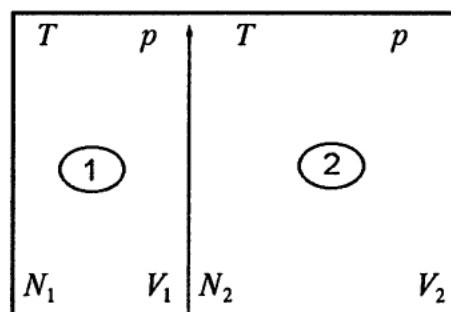


Рис. 7. Деление равновесной термодинамической системы на части 1 и 2 с помощью вдвигания перегородки, не нарушающего общего состояния термодинамического равновесия

а) Если значение термодинамической величины при делении системы ведет себя как

$$F_{\text{общ}} = F_1 + F_2,$$

то такая величина называется *аддитивной*. Примерами величин типа  $F$  прежде всего являются число частиц и объем,

$$N_{\text{общ}} = N_1 + N_2, \quad V_{\text{общ}} = V_1 + V_2,$$

а также такие величины, как полная энергия системы  $E$ , теплоемкость всей системы  $C$  и т. д.

б) Если значение термодинамической величины при делении системы на части сохраняется,

$$f_{\text{общ}} = f_1 = f_2,$$

то такую величину мы будем называть *неаддитивной*. Примерами таких величин прежде всего являются температура  $T$ , в пространственно-однородной системе — давление  $p$  и т. д. Других классов аддитивности в термодинамике просто нет (в нетермодинамических системах вполне допустимы, конечно, и иные варианты).

Приведенные нами выше соображения позволяют использовать в теории удельные величины аддитивных параметров, рассчитанных на  $1 \text{ см}^3$ , или на  $1 \text{ г}$  вещества, или на  $1 \text{ моль}$  вещества, или даже в среднем на одну частицу системы. Например, используя последний вариант: удельный объем (объем, приходящийся в среднем на частицу системы) — это  $v = V/N$ , удельная теплоемкость  $c = C/N$ , удельная энергия  $\epsilon = E/N$  и т. д. Все удельные величины являются величинами неаддитивного типа, они имеют одинаковые значения во всех частях равновесной системы, а аддитивные величины получаются из них умножением соответственно на объем, или число граммов, или число молей, или, как в нашем случае, на число частиц:

$$E = N\epsilon, \quad V = Nv, \quad C = Nc \quad \text{и т. д.}$$

(молярные значения этих величин получаются при умножении их удельных значений на число Авогадро  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ ).

Отметим, что со сформулированным принципом непосредственно связана определенная математическая процедура, обеспечивающая его автоматическое выполнение. К сожалению, ее формулировка на основе школьного уровня подготовки практически невозможна.

С микроскопической точки зрения утверждение, являющееся содержанием п. 3, не представляется неожиданным, если учесть все то, что было сказано перед этим. Отметим сначала, что форма сосуда (круглая она, прямоугольная или еще какая-либо) не является термодинамическим параметром: важен только объем сосуда  $V$ . Действительно, если  $L$  — линейный размер системы (отметим сразу пропорциональность объема  $V$  третьей степени линейных размеров, т. е.  $V \sim L^3$ ; коэффициент, связывающий величины  $V$  и  $L^3$  зависит от формы, но это не влияет на наши рассуждения), то число частиц, ощущающих наличие стенки или границы системы, определяется величиной области, выстилающей эту границу изнутри (на рис. 8 эта область заштрихована). И если площадь этого слоя, совпадающая с площадью стенок сосуда, пропорциональна квадрату линейного размера  $L$ , то его толщина от геометрии стенки и от общего размера системы вообще не зависит, а определяется исключительно внутренними причинами, типом взаимодействия частиц, а также плотностью их числа, интенсивностью их теплового движения и т. д., а если более конкретно, то просто длиной свободного пробега  $\lambda_{\text{св.пр}}$ :

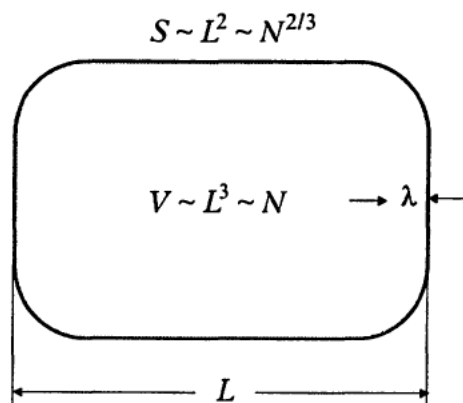


Рис. 8. Выделение в термодинамической системе области, попадая в которую частицы начинают реагировать на наличие границы системы

частицы, расположенные вне этого слоя, до стенки, грубо говоря, не долетают, они взаимодействуют в основном только друг с другом. Учитывая, что в среднем в единице объема системы находится  $n = N/V$  частиц, получаем, что число частиц, осязающих стенку, пропорционально числу частиц в степени  $2/3$ :

$$N_{\text{ст}} \simeq L^2 \cdot \lambda_{\text{св. пр}} \cdot n \sim L^2 \sim V^{2/3} \sim N^{2/3}.$$

Если учесть, что  $N \sim 10^{23}$ , то относительная доля частиц, поведение которых хоть как-то связано с границей, оказывается величиной порядка

$$\frac{N^{2/3}}{N} = N^{-1/3} \sim 2 \cdot 10^{-8} \ll 1,$$

так что их вклад в общие термодинамические характеристики оказывается откровенно ничтожным. Столь же ничтожным оказывается и влияние изменения формы сосуда: при таком изменении (с сохранением величины общего объема  $V$  и плотности  $n$ ) меняется лишь коэффициент в поправочных членах, пропорциональных  $N^{-1/3}$ .

Заметим теперь, что процедуру деления системы на макроскопические части можно представить как следствие изменения формы сосуда (на рис. 7 это введение перегородки, не меняющее общего объема системы; мы вообще всегда будем полагать, что появление перегородок или дополнительных стенок не вносит возмущения в те подсистемы, которые эти стенки начинают выделять). Таким образом, при пренебрежении членами порядка  $N^{-1/3}$  по сравнению с единицей становится несущественным, производим мы это деление реально, мысленно или вообще не производим, какие конкретно при этом используются стенки и т. д. Важным оказывается то обстоятельство, что возможность введения в качестве неаддитивных параметров термодинамической системы (помимо температуры  $T$ ) удельных величин  $f = F/N$ , существование которых как термодинамических параметров системы эквивалентно утверждению термодинамического принципа аддитивности, появилась лишь вследствие того, что

мы, учитывая многотельность системы, т. е. полагая  $N \gg 1$  и допуская относительную ошибку порядка  $N^{-1/3}$ , сохраним лишь «объемные» члены в величинах как типа  $F$ , так и типа  $f$ .

#### 4. Начала термодинамики

По отношению к термодинамическим системам справедливы так называемые *начала термодинамики*. Их три и их считают основными аксиомами термодинамики (или основными ее законами), а их совместную выполняемость по отношению к рассматриваемой системе — признаком ее термодинамичности. Принятие (точнее, установление) этих начал привело в середине прошлого века к формулировке математического аппарата макроскопической термодинамики, позволившего рассчитывать любые процессы, свойства и связанные с ними макроскопические явления. Этот математический аппарат использует основные понятия и теоремы дифференциального и интегрального исчисления, которое к середине прошлого века было уже хорошо разработано, но в школьные программы по математике не входит. Поэтому наше дальнейшее рассмотрение проблем термодинамической теории будет в некоторых вопросах только лишь качественным и в математическом отношении неполным.

I начало термодинамики — *это закон сохранения и превращения энергии в самом общем его виде*, т. е. учитывающий любые формы движения материи.

Приведем наиболее традиционную его формулировку: *энергия в природе не возникает из ничего и не исчезает бесследно, ее количество неизменно, она только переходит из одной формы существования в другую*.

Отметим наиболее распространенные формы существования энергии: механическая, тепловая, электромагнитная, химическая, ядерная, субчастичная (энергия полей, обеспечивающих структуру элементарных частиц) и т. д.

Существует и более образная формулировка I начала — это утверждение

о невозможности существования вечного двигателя I рода, т. е. такого устройства, которое, воспроизводя свое первоначальное состояние, совершало бы полезную работу, не требуя при этом никаких энергетических затрат.

I начало окончательно утвердилось в науке, став основой ее формирования в современном понимании, почти полтора столетия назад. История сохранила отдельные высказывания натурфилософов прошлого и ученых более позднего времени о сохранении неких свойств «движения» и т. п. Неточность представлений о каких именно характеристиках этого движения идет речь и «общность» высказываний позволили даже некоторым современным авторам подтянуть эти явно предварительные соображения до созвучия с законом сохранения энергии. Между тем — это совершенно конкретное и не допускающее вариантов истолкования утверждение.

В наше время как-то трудно себе представить, что вплоть до середины XIX века человечество (имеется в виду та его часть, которая занималась научными изысканиями) думало как-то по-другому и совершенно искренне полагало, что необходимо еще чуть-чуть изобретательской хитрости, и оно, наконец, придет к созданию вечного двигателя (судя по сохранившимся рисункам эта проблема в механическом ее варианте волновала даже великого Леонардо да Винчи).

Утверждение закона сохранения и превращения энергии как всеобщего закона природы (а не только термодинамики) явилось этапным моментом в истории познания и сыграло фундаментальную роль не только при формировании теоретического аппарата всей современной физики, но и при установлении материалистического мировоззрения в естествознании и философии. Всеобщее признание этого закона, обогатившего само понятие материи, охватило к началу XX века все отрасли естественных наук и было связано с постоянным его под-

тверждением в любых, даже на первый взгляд и парадоксальных ситуациях.

Началось же это признание с довольно частной проблемы определения механического эквивалента теплоты, явившейся на уровне XIX века ключевой в понимании универсальности понятия энергии в механике и теплотехнике. Решение этой проблемы связывается с работами Юлиуса Роберта Майера (1842), Джеймса Джоуля (1843) и Германа Гельмгольца (1847). Полученные Майером и Джоулем значения механического эквивалента теплоты составляют в кгм/ккал соответственно 365 (1842 г.), 425 (1845 г.), 460 (1843 г.), 424 (1849 г.), что близко к принимаемому теперь значению 427 кгм/ккал (или 4,19 Дж/кал). Вряд ли стоит приводить здесь словесные формулировки I начала, данные ему первооткрывателями: они архаичны и их пришлось бы переводить на современный нам научный язык. Термин «энергия» (вместо широко использовавшегося раньше «движущая сила») был введен в научный обиход выдающимся английским (родом из Шотландии) теплотехником Вильямом Ренкиным (1852), и само слово, встречающееся еще в трудах Аристотеля (т. е. еще в III веке до н.э.), происходит от греческого «эргос» — работа и приставки «эн», означающей, как говорят, принадлежность корневого слова к чему-то объемному.

Мы отложим вопрос о математическом оформлении I начала применительно к термодинамическим системам до тех пор, пока не введем энергетические величины, характеризующие рассматриваемую систему и возможные для нее процессы обмена энергии с окружающими ее телами. Тогда же мы обсудим и оставшиеся II и III начала термодинамики (к сожалению, в несколько упрощенном математическом их выражении). Отметим только, что в отличие от I начала эти последние всеобщими законами природы не являются, они свойственны только для тех систем, которые мы называем термодинамическими.

# §5

## Конкретизация термодинамической системы. Уравнения состояния

Как мы уже говорили, систем  $N$  тел в окружающем нас мире очень много, и они разные. Необходимо поэтому сразу договориться, исходя из каких принципов мы будем отличать их друг от друга. В механике в этом отношении все было достаточно привычно и просто: мы задавали массу тела и его форму, внешние же силы определяли характер движения этого тела или условия его равновесия. В нашем случае — все по-иному хотя бы потому, что, например, для систем типа газа или жидкости форма сосуда, в котором они помещаются, как мы показали выше, параметром состояния системы не является, а фиксация конкретного значения массы всей системы не так уж необходима, так как все расчеты можно производить по отношению к удельным величинам (например, по отношению к молю данного вещества).

Рассмотрим в связи с этим вопрос о задании термодинамической системы несколько подробнее, представив его в виде двух моментов:

- а) конкретизация условий, в которые помещена (реально или мысленно) данная система, и
- б) конкретизация самой системы многих частиц как с точки зрения микроскопической теории (с точки зрения молекулярного ее строения), так и при феноменологическом макроскопическом к ней подходе (т.е. как к некоторой «сплошной» среде).

### 1. Выбор способа макроскопического описания системы

Выбор способа описания системы или, что то же, выбор определенного набора

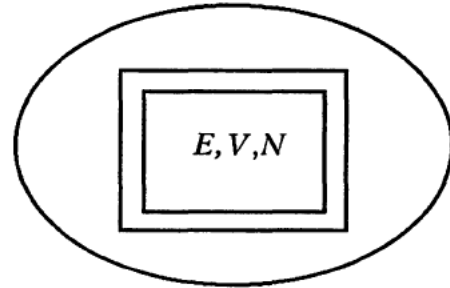


Рис. 9. Выделение исследуемой системы с помощью адиабатических стенок

макроскопических параметров, которые должны фиксировать состояние равновесной термодинамической системы. По существу этот выбор определяется тем, каким образом мы выделяем исследуемый объект из окружающей его среды. Совершенно не обязательно, чтобы это выделение системы производилось реально, т.е. на уровне лабораторного эксперимента: нам достаточно только представлять себе возможность такой операции. Эта процедура, естественно, неоднозначна и во многом зависит от тех конкретных задач, которые возникают в связи с исследованием термодинамических систем.

Рассмотрим несколько наиболее важных и часто используемых способов «выделения» исследуемого объекта.

1а) *Адиабатически изолированная система* (рис. 9): система выделена из окружающего ее мира посредством стенок, называемых адиабатическими, которые могут менять свою форму и даже растягиваться или сжиматься, но они не только не пропускают через себя частицы системы, но и не допускают передачи энергии из окружающей среды в систему и обратно. Чтобы подчеркнуть именно это обстоятельство, мы изобразили их двойной линией — как будто это стенки дюаровского сосуда (наверняка хорошо



известного читателю по его использованию в качестве колбы в бытовом термосе). Выделение системы с помощью таких стенок фиксирует ее объем  $V$  (так как все стенки образуют замкнутую пространственную фигуру), число частиц  $N$  (так как стенки непроницаемы для частиц, ни одна из них покинуть систему уже не может; если система включает несколько сортов частиц, то фиксируются числа частиц в каждой из компонент) и, наконец, энергию системы  $E$  (так как адиабатические стенки не допускают через себя энергетических потоков, энергия частиц, заключенных в сосуде, ограниченном такими стенками и имеющим заданное значение  $V$ , измениться не может). Эту энергию можно представить как сумму кинетических энергий всех частиц и энергий взаимодействий этих частиц друг с другом:

$$E = \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij},$$

где

$$T_i = \frac{mv_i^2}{2}, \quad \Phi_{ij} = \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Мы для простоты положили, что все частицы одинаковы и поэтому все  $m_i = m$ , а потенциальная энергия взаимодействия частиц с номерами  $i$  и  $j$  зависит только от расстояния между ними  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ; во второй сумме суммирование производится по двум индексам, причем условие  $i < j$  исключает повторное появление в двойной сумме одинаковых величин, например  $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  и  $\Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ , представляющих собой одну и ту же энергию взаимодействия частиц с номерами 1 и 2. Если система находится во внешнем поле, действующем на частицы системы (например, в поле силы тяжести, в электрическом поле), то выражение для  $E$  необходимо дополнить энергией взаимодействия каждой частицы с этим полем  $U$ :

$$U = \sum_{i=1}^N U_i.$$

Заметим, что все фиксируемые адиабатическими стенками параметры являются

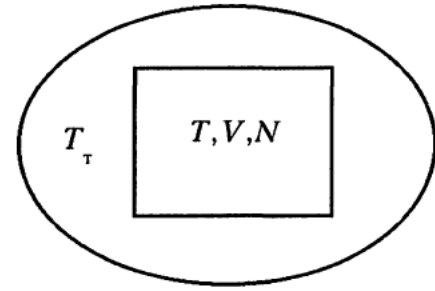


Рис. 10. Выделение исследуемой системы с помощью теплопроводящих стенок

откровенно «механическими» величинами — среди них нет ни одного специфически термодинамического параметра (например, такого параметра как температура).

1б) Система в термостате (рис. 10): система выделена с помощью теплопроводящих стенок, которые в отличие от рассмотренных выше адиабатических допускают через себя энергетические потоки, связанные с молекулярным тепловым движением частиц в рассматриваемых нами системах. В поле нашего зрения теперь попадает уже не одна, а по крайней мере две термодинамические системы: та, состояние и свойства которой нас интересуют, и система, которая находится с ней в равновесии и выполняет роль термометра.

Эту внешнюю по отношению к объекту исследования систему мы будем называть термостатом  $T$ . Свойства его могут быть какими угодно, он может быть большим по отношению к рассматриваемой системе или очень маленьким, газовым или жидкостным и т.д. Главное, что от него требуется, — чтобы по измеряемым макроскопическим параметрам (например, по высоте столбика ртути) можно было определить его температуру, которая согласно условию термодинамического равновесия совпадает с температурой интересующей нас системы,  $T_r = T$ .

Существуют, конечно, кроме упомянутых выше и другие варианты выделения исследуемой системы из окружающего ее мира, например, выделение объекта исследования с помощью воображаемых стенок (через них допускаются не только энергетические потоки, как в случае 1а,

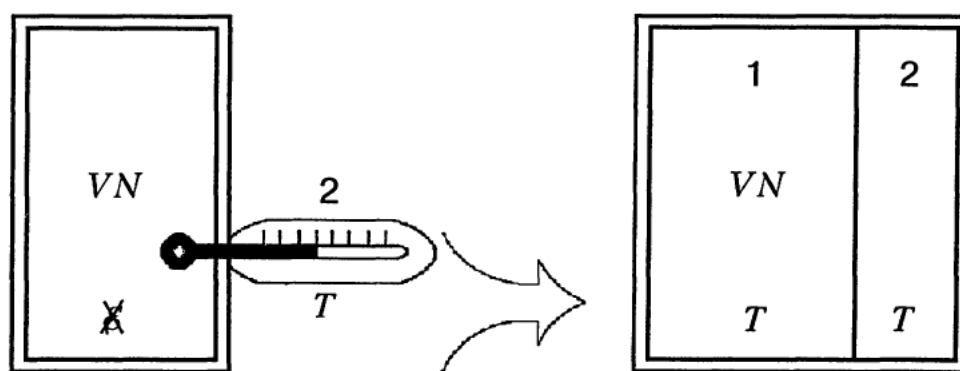


Рис. 11. Пример влияния включения измерительного прибора на способ выделения системы: при введении в адиабатически изолированную систему термометра она превращается в систему, находящуюся в равновесии с термостатом

но и потоки самих частиц системы, для которых такие «стенки» являются просто прозрачными) или с помощью теплопроводящих и непроницаемых для частиц, но в отличие от случая 1а подвижных стенок (система как бы находится в цилиндре с подвижным поршнем; объем системы уже не фиксирован, его среднее значение устанавливается в соответствии с давлением, оказываемым извне на этот поршень).

С точки зрения микроскопического подхода («точного» с точки зрения механики и ее законов) предложенные выше варианты выделения системы соответствуют выбору различных условий на границах системы, поэтому естественно было бы ожидать, что одна и та же система, помещаемая в сосуды с разного типа стенками, должна в соответствии с различными граничными условиями и проявлять себя по-разному. Однако, как мы установили в § 4 (см. рис. 8), расхождение в результатах, обусловленное различным устройством границ системы, в относительном выражении оказывается порядка  $N^{-1/3}$  по сравнению с единицей (т. е. порядка  $10^{-8} \ll 1$ ), поэтому все способы выделения равновесной системы в термодинамике совершенно эквивалентны. И это верно не только для стенок предложенных нами условных моделей, но и для любых других, включая вполне «физические»: важно только то, что они выделяют равновесную термодинамическую систему (для неравновес-

ных систем с регулярными потоками и т. д. безразличие к граничным условиям, конечно, уже не имеет места). Мы в дальнейшем ограничимся только двумя возможностями: изолированная система (иными словами, фиксируются параметры  $E, V, N$ ) и система в термостате (в качестве термодинамических параметров выбираются  $T, V, N$ ).

Может показаться, что при выделении системы по принципу 1а, 1б мы проявляем излишнюю строгость в отношении фиксации ряда переменных, например, можно в адиабатически изолированную систему вставить, проткнув стенку, очень маленький, практически не возмущающий состояние системы термометр (или соответствующий датчик), и мы будем знать помимо  $E, V, N$  еще и температуру  $T$ . Однако, как показано на рис. 11, такие «незаметные» и с точки зрения обывателя несущественные вставки меняют принцип выделения объекта исследования, сразу переводя один способ выделения в другой (в нашем случае при появлении термометра, являющегося также термодинамической системой, приходящего в тепловой контакт с рассматриваемой первоначально изолированной системой, ее энергия  $E$  перестает быть строго фиксированной, а термометр, нарушивший адиабатическую изоляцию системы, начинает выполнять роль термостата).

Эквивалентность выбора различных вариантов стенок может быть использована для определения ряда важных

термодинамических величин. Так как мы ограничили себя только двумя вариантами 1а и 1б, выбор у нас невелик. Но все же: в варианте 1а, как мы уже отмечали, параметр  $E$  — это энергия системы  $N$  тел, как она понимается в механике; в варианте 1б вследствие существования флуктуационных потоков энергии через теплопроводящие стенки энергия системы не фиксирована точно, но существует среднее ее значение  $\mathcal{E} = \overline{E}$ . Это среднее значение,

во-первых, является функцией переменных, характерных для варианта 1б, т. е.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(T, V, N),$$

причем функцией *однозначной*: при одном и том же значении параметров  $T, V, N$  существует только одно значение  $\mathcal{E}$  (если мы сделаем отчаянное предположение, что существуют два значения  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$ , таких что при фиксированных  $T, V, N$  будет  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = \Delta\mathcal{E} \neq 0$ , то при постоянных показаниях всех приборов мы можем в принципе выделить эту энергию  $\Delta\mathcal{E}$ , не изменив при этом состояния системы, употребить ее с какой-либо полезной целью и тем опровергнуть I начало термодинамики, т. е. закон сохранения энергии);

во-вторых, является, как мы уже отмечали в § 4, п. 3, величиной аддитивного типа, т. е.

$$\mathcal{E}(T, V, N) = N\varepsilon(T, v),$$

где удельное значение  $\varepsilon(T, v)$  определяет среднюю энергию в расчете на одну частицу системы для всех частиц в основной части системы, не прилегающей к ее границе (см. рис. 8);

в-третьих, совпадает в силу указанного выше обстоятельства с относительной погрешностью порядка  $N^{-1/3} \sim 10^{-8}$  с энергией системы  $E$ , определяемой в варианте 1а.

Так понимаемую энергетическую характеристику  $\mathcal{E}$  в термодинамике по инициативе Вильяма Томсона (1851) называют *внутренней энергией* системы.

## 2. Собственно конкретизация системы

Установив в п. 1 способы фиксации макроскопических параметров системы, из которых мы, естественно, будем предпочитать второй, когда фиксируются параметры  $(T, V, N)$ , т. е. величины, непосредственно измеряемые лабораторными приборами (температура  $T$  — с помощью какого-либо термометра, объем  $V$  — с помощью измерения линейных размеров сосуда, число частиц  $N$  или, что то же, количество вещества, находящегося в этом сосуде, — с помощью взвешивания), мы еще ничего не сказали о самой системе. Параметры  $(T, V, N)$  (или  $(E, V, N)$  в варианте 1а) конечно характеризуют систему, но они могут иметь одно и то же значение у совершенно разных термодинамических систем, и необходимо договориться о тех способах, с помощью которых мы будем различать эти системы или, как говорят, о способах задания самих этих систем. Существует два принципиально различных подхода к конкретизации систем рассматриваемого нами типа.

2а) *Микроскопический подход*, основанный на представлениях о молекулярном (или атомарном) строении вещества. Он означает, что:

во-первых, сама система задается так же, как это делается в механике, вне зависимости от числа  $N$  составляющих ее частиц, т. е. задаются строение молекул, их массы, потенциальная энергия взаимодействия друг с другом  $\Phi_{ij}$ , энергия их взаимодействия с внешним полем  $U_i$  и т. д.;

во-вторых, состояние системы тоже определяется как ее механическое состояние.

Поясним второе (первое в пояснении не нуждается), как его понимать на уровне классической механики, основанной на законах Ньютона (т. е. того материала, который осваивается в рамках школьной программы). Вспомним сначала характерные задачи, в которых рассматривается движение одного тела. Это прежде



всего свободное движение и движение тела в поле постоянной силы (в частности, в поле силы тяжести). Состояние этого тела (т.е. этой механической системы) определялось его координатой (в общем трехмерном случае — это три координаты,  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ) и скоростью (в трехмерном случае  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  — тремя компонентами скорости вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ ). Если это состояние задавалось в определенный момент времени  $t_0$ , который можно было считать за начальный, и система задавалась как механическая (т.е. в данном простом случае заданы масса тела и внешнее поле), то уравнения классической механики позволяли рассчитать состояние тела (т.е. совокупность величин  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{v}$ ) в любой другой момент времени  $t$  (причем не только последующий, но и предшествующий тоже). В задаче двух тел (вспомним известную школьную задачу о столкновении двух шариков) все аналогично: состояние системы задается координатами и скоростями уже двух тел,  $\mathbf{r}_1 = (x_1, x_2, x_3)$ ,  $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$  и  $\mathbf{v}_1 = (v_x, v_y, v_z)_1$ ,  $\mathbf{v}_2 = (v_x, v_y, v_z)_2$ , и по ситуации до столкновения определяется состояние системы из двух масс после их столкновения и т.д. Не перечисляя более конкретных задач сразу отметим, что в системе любого числа  $N$  тел состояние механической классической системы в каждый момент времени определяется набором  $N$  координат ( $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ ) и  $N$  скоростей  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N$ , (чаще вместо скорости частицы  $\mathbf{v}$  используют ее импульс  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ).

Очень важно отметить, что в теоретической механике (к сожалению, не в школьном курсе, а на уровне теории дифференциальных уравнений) доказывается теорема о том, что если система задана как механическая система и задано в какой-либо момент времени  $t_0$  ее микроскопическое состояние, то на основе уравнений Ньютона можно определить ее состояние в любой момент времени  $t$ , причем решение этой задачи является единственным (т.е. в механике Ньютона движение системы полностью детерминировано: зная состояние системы в какой-

либо момент времени, мы с абсолютной точностью можем определить и ее прошлое, и ее будущее).

В наши задачи не входит обсуждение особенностей классической механики и ее возможностей в адекватном описании явлений, происходящих в окружающей нас природе. Это отдельная специальная и довольно сложная тема. Принимая механику со всеми ее атрибутами совершенно безоговорочно как нечто заранее данное (или уже изученное и вполне усвоенное), мы можем только сделать несколько общих замечаний, касающихся рассматриваемых нами вопросов.

Первое: теоретическое описание состояния термодинамической системы и ее свойств методами механики (правильнее было бы сказать «в рамках микроскопической теории», так как классической механики для описания некоторых явлений оказывается недостаточно, надо рассматривать и квантовый ее вариант, учитывать не только движение частиц, но и окружающие их поля, в частности электромагнитное, описываемое своими специфическими законами) в принципе возможно и не противоречит никаким особенностям рассматриваемых нами систем.

Второе: указанная выше возможность может быть использована в основном лишь как теоретический базис, как отправной момент при разработке микроскопического подхода к исследованию явлений, происходящих в термодинамических системах, так как в нашем случае число частиц  $N$  огромно,  $N \sim 10^{23}$ , даже только описание механического состояния системы с помощью набора конкретных величин  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ ;  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N$  становится практически невозможным (проще говоря, для этого не хватило бы бумаги). Далее, помимо задания состояния надо решить уравнения движения, чтобы определить, что будет происходить с системой. Задача двух тел, взаимодействующих друг с другом, в классической механике решается точно (в качестве примера напомним самую, наверное, простую задачу такого типа, известную

каждому школьнику — это круговое движение единственной планеты вокруг звезды — задача Кеплера); задача трех взаимодействующих друг с другом тел уже точно аналитически не решается. Надеяться на то, что в век ЭВМ за нас потрудятся вычислительные машины вряд ли разумно: в нашем случае речь идет не о десятках или сотнях частиц (тут машины что-то сосчитать еще смогут), а о числе  $N$  порядка числа Авогадро  $N_0 \sim 6 \cdot 10^{23}$ .

Третье: предположим нечто фантастическое — что мы имеем запись решений упомянутых выше уравнений механики (например, в виде некоего трехмерного супервидеофильма, на котором зафиксированы положения всех  $N$  частиц в каждый момент времени, так что, прокручивая этот «фильм» с любой скоростью и в любом направлении, мы получим картину траекторий сразу всех  $N$  частиц) для системы, к примеру типа газа, помещенного в заданный сосуд. Сразу возникает вопрос относительно того, что же практически делать с этими точными решениями. Следить за движением какой-либо одной частицы (сразу за всеми все равно не уследить) — это может быть и интересно (как следить за рыбкой в аквариуме), но нам хотелось бы, к примеру, знать давление газа и его температуру, а у нас — траектории частиц. Это значит, что, как минимум, нам надо на основе якобы имеющихся точных решений рассчитать опять же методами механики взаимодействие всех этих частиц со стенкой (с мембраной манометра, датчиком термометра и т. п., имеющих также молекулярную структуру, как и исследуемый газ), а потом эти точные результаты еще и усреднить (по характеру математических трудностей эта работа равноценна той, которая была бы затрачена для получения точных решений для молекул газа). Определив таким способом упомянутое давление, мы сразу же обнаружим, что потеряли подавляющую часть информации о системе: как двигались частицы, какие из них раньше сталкивались с датчиком, какие после, как при этом менялись их траектории — все это осталось,

как говорят, за кадром, как-то пропало, стало несущественным, а весь фантастический труд по добыванию точных решений стал как бы бессмысленным. Из этого третьего замечания напрашивается естественный вывод об использовании какого-то другого пути микроскопического описания системы, не связанного с преодолением проблем механики (как было уже указано выше, в полном объеме они технически непреодолимы).

Сделаем еще одно общее замечание, касающееся принципиальной возможности использования уравнений и методов механики в микромире. Мы переносим (автоматически и практически целиком) представления и законы механики, которые были первоначально установлены экспериментально в лабораторных условиях (т. е. на уровне *макроскопического* рассмотрения), на микроскопические объекты молекулярных и даже атомарных масштабов. В конце XIX века законы классической механики в научных кругах считались настолько безусловными и абсолютно достоверными, что такое перенесение не вызывало и тени сомнений. Конечно, оправданием такой откровенно волюнтаристской акции может служить только совпадение получаемых с помощью расчетов в рамках микроскопической теории результатов с экспериментально наблюдаемыми эффектами. В конце XIX и в основном в начале XX в. были разработаны микроскопические теории (как для систем, находящихся в состоянии равновесия, так и для неравновесных систем), которые с абсолютной безусловностью подтвердили указанное выше совпадение и тем оправдали применимость механики (первоначально классической, а затем и квантовой) в области микромира.

Не следует, однако, думать, что все встречающиеся в микроскопической теории задачи механики имеют тот же характер, что и рассматриваемые в школьном курсе физики. К примеру, таких задач, как исследование движения бруска по наклонной плоскости при наличии трения, в микроскопической теории нет, так как

эта задача (и ей подобные) не является целиком механической — она смешанного типа: в процессе движения бруска происходит переход механической его энергии в энергию теплового беспорядочного движения атомов, составляющих как брусок, так и плоскость, т. е. механические явления (скольжение бруска) сопровождаются термодинамическими (нагревание тел). В микроскопической теории отдельно движущаяся частица тоже может тормозиться, но не за счет какого-то «сухого трения», неупругой деформации или неупругого удара, а вследствие динамического взаимодействия с другими частицами, с электромагнитным полем и т. д. В дальнейшем мы будем еще не раз возвращаться к вопросам использования механических представлений при рассмотрении молекулярных явлений в термодинамических системах.

2б) *Макроскопический подход*, основанный на представлении о системе как о некоторой сплошной среде, для выявления и описания свойств которой непосредственно не требуется микроскопических представлений о ее молекулярном и атомарном строении.

В этом случае единственным способом различать системы является феноменологический подход, основанный на использовании макроскопических приборов, которыми определяется различие в макроскопических реакциях систем на внешнее макроскопическое же на них воздействие. Это воздействие обычно выбирают очень малым (иногда даже воображаемым и только возможным, или, как говорят, виртуальным), почти не изменяющим заданного исходного состояния системы.

Так как в термодинамике наряду с величинами, имеющими непосредственные аналоги в механике (энергия, работа, сила, давление, перемещение и т. д.), используются и специфические термодинамические параметры (в первую очередь, температура), реакции системы на малое макроскопическое воздействие на нее удобно разбить на две группы: реакции по отношению к изменениям механических

параметров (в нашем дежурном примере — газ в цилиндре — таким параметром является объем системы, фиксируемый положением поршня), с которыми связывают понятие работы термодинамической системы, и реакции систем по отношению к тепловому воздействию — это специфическое термодинамическое понятие, связанное с возможностью воздействовать на систему через теплопроводящую стенку (механические параметры, в частности объем, при этом могут и не изменяться) и понятием количества тепла. Рассмотрим каждую из этих возможностей отдельно.

### 3. Работа термодинамической системы

*Работа термодинамической системы* — это работа (в том же понимании, как она вводится и используется в механике), совершаемая системой против внешних сил, поддерживающих определенные значения термодинамических параметров системы. Пусть, например, система типа газа находится в термостате (вариант 1б), т. е. ее термодинамическое состояние фиксируется набором параметров  $(T, V, N)$ , и пусть для простоты число частиц  $N$  у нас не меняется (например, рассматривается моль газа). Работа системы — это количество энергии, передаваемое этой системой окружающим ее телам при изменении ее параметра  $V$  (в данном случае только одного, в более общем случае таких параметров может быть несколько, включая внешние поля и т. д.), т. е. в модели сосуда в виде цилиндра с поршнем (рис. 12) — это работа системы по отодвиганию поршня. Так как мы условились рассматривать очень малые изменения термодинамических параметров, в нашем упрощенном примере параметр  $V$  меняется на величину, которую мы обозначим дифференциальным символом  $dV$  (т. е. рассматривается процесс бесконечно малого изменения объема системы  $V \rightarrow V + dV$ ), при этом система совершит работу тоже очень малую, которую мы обозначим  $\delta W$  (буква  $W$  — от английского слова work — работа).

В термодинамике исторически сложилось традиционное понимание смысла знака величины  $\delta W$ : если  $\delta W > 0$ , то система совершает работу, если  $\delta W < 0$ , то над системой совершают работу внешние силы,

$$\delta W_{\text{внешн}} = -\delta W.$$

Свяжем теперь величину  $\delta W$  в нашем простом случае — газ в цилиндре — с изменением его параметра  $V$  на величину  $dV$ . Объем газа  $V = lS$ , где  $l$  — первоначальное положение поршня в цилиндре,  $S$  — площадь его сечения. Пусть поршень отодвигается на величину  $dl$ . Тогда объем системы увеличится на  $dV = S dl$ . Так как по определению давление газа  $p$  — это сила, действующая на  $1 \text{ см}^2$  стенки цилиндра перпендикулярно к ее поверхности, сила, действующая со стороны газа на весь поршень, равна  $F = pS$ , и работа газа по отодвиганию поршня будет равна произведению этой силы на перемещение  $dl$  (в данном случае сила и перемещение совпадают по направлению, и нет необходимости использовать векторные обозначения):

$$\delta W = F dl = pS dl,$$

или окончательно

$$\delta W = p dV.$$

На рис. 12 представлен случай расширения газа, и мы получили, что в этом случае  $\delta W > 0$ . Если же газ сжимается

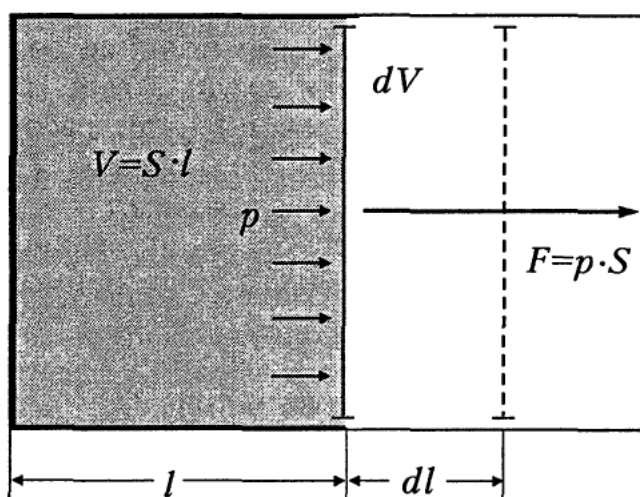


Рис. 12. Работа газа по отодвиганию поршня на величину  $dV$

внешними силами, то изменение объема  $dV$  будет иметь противоположный знак,  $dV < 0$ , сила  $F$  и перемещение поршня  $dl$  будут противоположны по направлению, и мы автоматически получим  $\delta W < 0$  при сохранении той же дифференциальной формы для  $\delta W$ .

Величина  $\delta W$  измеряется макроскопическими приборами ( $p$  — манометром,  $dl$  — линейкой), и для различных газов, помещенных в данный цилиндр, может иметь разные значения. Таким образом, мы приходим к выводу, что конкретизация системы (в нашем частном случае — система типа газа) по ее реакции на изменение внешнего параметра  $V$  сводится к заданию величины  $p = \frac{\delta W}{dV}$  как функции выбранных нами параметров состояния  $(T, V, N)$ :

$$p = p(T, V, N) = p(T, v)$$

(мы учли, что давление является величиной неаддитивного типа, поэтому зависит не отдельно от параметров  $V$  и  $N$ , а от их комбинации — удельного объема  $v = V/N$ ). Это соотношение называется *уравнением состояния системы* (иногда «термическим» уравнением состояния в знак того, что давление  $p$  зависит не только от «механического» параметра  $v$ , но и от температуры  $T$ ), и в макроскопической теории оно должно задаваться для конкретизации рассматриваемой системы (например, измеряться заранее в специальных экспериментах или выдвигаться из каких-либо теоретических соображений). Имеется много (более сотни) различных вариантов феноменологических (т. е. полученных на опыте) и теоретических вариантов для уравнения состояния реального газа (в дальнейшем мы специально остановимся на одном из них — так называемом уравнении состояния идеального газа).

Заметим, что кроме объема  $V$  состояние системы может характеризоваться и другими параметрами (в частности, напряженностями внешних электрического и магнитного полей), которые мы условно обозначим одной буквой  $a$ . Работу системы, связанную с бесконечно малым

изменением этого параметра  $da$ , тоже можно представить в виде дифференциальной формы

$$\delta W = A da,$$

и для конкретизации системы потребуется уже не одно уравнение состояния  $p = p(T, V, a, N)$ , а еще и уравнения состояния

$$A = \frac{\delta W}{da} = A(T, V, a, N),$$

выражающие реакцию системы по отношению к изменению каждого из ее параметров  $a$ . В дальнейшем мы не будем затрагивать эти проблемы по «техническим» причинам, ограничившись только сделанным выше замечанием.

Выше мы говорили о бесконечно малом изменении состояния системы и о бесконечно малой работе  $\delta W$ . Реально, конечно, параметры состояния меняются на конечные величины, и конечная работа, производимая системой при таком изменении состояния, представляется как сумма величин  $\delta W$ . Рассмотрим этот вопрос подробнее на нашем примере (газ в цилиндре).

Предположим, что поршень цилиндра соединен с манометром, и его показания  $p$  откладываются по оси ординат, а положение поршня, определяющее его объем  $V$ , — по оси абсцисс (рис. 13). Начальное состояние газа изобразится на плоскости точкой 1 с координатами  $(p_1, V_1)$ , конечное — точкой 2

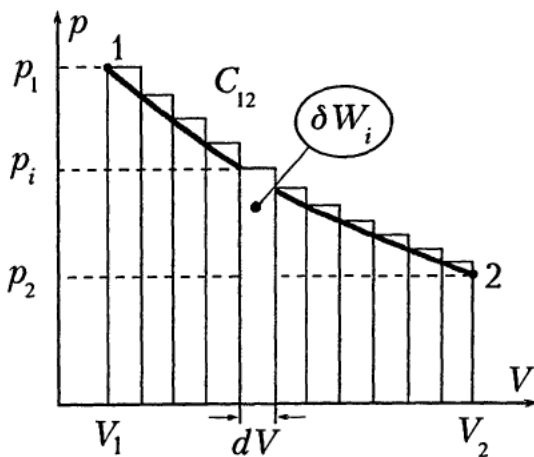


Рис. 13. К определению работы системы при конечном изменении ее термодинамического состояния

с координатами  $(p_2, V_2)$ . Сразу отметим, что ввиду наличия уравнения состояния  $p = p(T, V)$  (параметр  $N$  будем считать фиксированным, и поэтому по возможности его писать не будем) известны также и температуры состояний 1 и 2, определяемые из уравнений  $p_1 = p(T_1, V_1)$  и  $p_2 = p(T_2, V_2)$ . Помимо начального и конечного состояний необходимо еще определить путь перехода  $1 \rightarrow 2$ . Предположим, что этот переход совершается так, что все промежуточные состояния системы на  $p$ - $V$ -диаграмме образуют линию (или, как говорят, контур)  $C_{12}$ . Для того чтобы подсчитать произведенную системой работу при переходе  $1 \rightarrow 2$  вдоль данного контура  $C_{12}$ , придется прибегнуть к довольно распространенному математическому приему. Сначала надо разбить (конечно, мысленно) этот контур на кусочки, как это показано на рис. 13, разрезать вертикальными линиями четырехугольную фигуру, образованную точками  $V_1, 1, 2, V_2$ , на вертикальные с одинаковыми основаниями  $dV$ , но разными высотами  $p_i$  столбики, которые можно при желании даже перенумеровать. Работа, совершаемая системой, для каждого такого маленького  $i$ -го кусочка определяется установленной нами формулой

$$\delta W_i = p_i dV,$$

т.е. площадью вертикального столбика, заштрихованного на рис. 13. Затем надо просуммировать площади всех этих столбиков и определить таким образом полную работу  $\Delta W$ , совершаемую системой при заданном с помощью контура  $C_{12}$  переходе  $1 \rightarrow 2$ ,

$$\Delta W = \sum_i \delta W_i = \sum_i p_i dV.$$

Конечно, при такой операции мы исключили «крышу» нашей фигуры, превратив ее из плавной в мелкоступенчатую, но, увеличивая число столбиков в пределе до бесконечности, мы сводим на нет этот дефект и приходим к понятию интеграла вдоль контура  $C_{12}$ , соединяющего



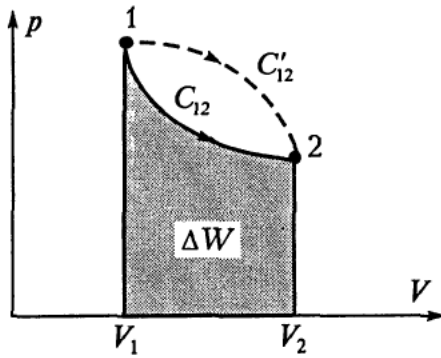


Рис. 14. Работа системы как площадь на  $p$ - $V$ -диаграмме ее термодинамических состояний

точки 1 и 2,

$$\Delta W = \int_{C_{12}} \delta W = \int_{C_{12}} p dV,$$

величина которого определяется площадью геометрической фигуры (рис. 14), ограниченной снизу осью абсцисс, слева и справа — вертикальными линиями  $V_1$  и  $V_2$ , а сверху — контуром  $C_{12}$ , фиксирующим способ перехода  $1 \rightarrow 2$  системы из состояния 1 в состояние 2.

Сделаем еще одно важное для нас замечание, касающееся математической природы величины  $\delta W$ . Из сказанного выше и из построения, представленного на рис. 14, ясно, что величина  $\Delta W$  существенно зависит от выбора контура  $C_{12}$  (на рисунке помимо  $C_{12}$  представлен еще контур  $C'_{12}$ , площадь фигуры, ограниченная им сверху явно больше заштрихованной, которая равна  $\Delta W$ ). Математически это связано с тем, что величина  $p$  не является функцией только одной переменной — «координаты»  $V$ , а зависит еще и от температуры  $T$  (а если есть еще переменные, которые мы обозначили ранее одной буквой  $a$ , то и от них тоже), режим которой вдоль линии перехода  $1 \rightarrow 2$  может быть выбран дополнительно по нашему желанию. В математике подобная ситуация отмечается специально: говорят, что если интеграл по  $\delta W$  (у нас он возник как предел суммы  $\sum_i \delta W$ ) зависит от пути перехода из начального состояния 1 в конечное 2, то величина  $\delta W$  не является полным дифференциалом по отношению к переменным ( $T, V, N$ ), фиксирующим термодинамическое состо-

яние системы, и в знак этого обозначается не дифференциальным символом  $dW$ , а как бесконечно малое приращение  $\delta W$ . Кстати, величина  $dV$  обозначается как дифференциал с полным правом, так как величина интеграла

$$\Delta V = \int_{C_{12}} dV = V_2 - V_1$$

не зависит от выбора контура, соединяющего точки 1 и 2. И, наконец, самое последнее замечание. На рис. 14 изображен случай, когда система, отодвигая поршень, т. е. расширяясь, совершает положительную работу против внешних сил, которые удерживают поршень в определенном положении. Если же рассматривать обратный процесс  $2 \rightarrow 1$ , то эти внешние силы будут сжимать систему, знак у каждого слагаемого  $\delta W_i$  в сумме по столбикам будет обратный (каждое из оснований столбиков  $dV < 0$ ), и работа системы при переходе  $2 \rightarrow 1$  будет отрицательной, но по абсолютной величине равной площади той же заштрихованной области:

$$\begin{aligned} \Delta W_{2 \rightarrow 1} &= \int_{C_{21}} \delta W = - \int_{C_{12}} \delta W = \\ &= -\Delta W_{1 \rightarrow 2} = \Delta W_{\text{внешн}} \end{aligned}$$

(в данном случае  $\Delta W_{\text{внешн}}$  — это работа внешних сил именно по сжатию самого газа, в нее не включена работа по преодолению возможного трения поршня о цилиндр и т. п.). Мы видим, таким образом, что формула для  $\Delta W$  в виде интеграла от  $\delta W$  по контуру  $C$ , соединяющему начальное и конечное состояния системы, работает при любом выборе последовательности этих состояний и автоматически определяет знак произведенной системой работы.

Характерные примеры расчетов работы  $\Delta W$  для различных типов термодинамических процессов мы сделаем несколько позже, так как для этого требуется знать не только конкретный тип процесса, но и уравнение состояния той системы, которая совершает работу (ее часто



называют в термодинамике рабочим телом), в нашем случае — газа внутри цилиндра,  $p = p(T, V, N) = p(T, v)$ .

#### 4. Количество тепла и тепловое воздействие на систему

В отличие от предыдущего случая, когда передача энергии системе (или наоборот от системы внешним телам) была связана с изменением механического состояния системы (движением поршня и изменением объема  $V$ ), рассмотрим теперь сначала тоже бесконечно малое воздействие на систему, но уже связанное с передачей энергии теплового движения молекул системы через ограничивающую ее теплопроводящую стенку. Эту энергию по традиции называют тепловой энергией, переданную системе ее величину, бесконечно малую  $\delta Q$  или конечную  $\Delta Q$ , называют количеством тепловой энергии или просто количеством тепла.

Это специфическое термодинамическое понятие возникло задолго до молекулярно-кинетических представлений о его природе и было связано с многочисленными опытами по калориметрированию. Более двухсот лет назад (в 1770-е годы) английский физик Джозеф Блек ввел количественную меру тепла, определив ее единицу — большую калорию, или килокалорию (ккал) как количество тепла, необходимого для нагревания 1 кг воды на  $1^\circ\text{C}$ , и малую калорию, или просто калорию (кал) как количество тепла, необходимого для нагревания на один градус одного грамма воды, ввел понятие теплоемкости  $C$  веществ, как количество калорий, необходимых для нагревания тела на  $1^\circ\text{C}$ , удельной теплоемкости — теплоемкости в расчете на килограмм или грамм данного вещества, скрытой теплоты плавления как количества калорий  $\lambda$ , необходимых для плавления одного грамма данного вещества, скрытой теплоты парообразования  $r$  — количества калорий, необходимых для испарения грамма вещества и т. д. Так как с введением калории как единицы количества тепла теплоемкость воды оказалась равной единице

(навязанное введение в обиход системы единиц СИ, к сожалению, лишило нас этого удобства:

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_2\text{O}} &= 1 \text{ кал/г} \cdot \text{град} = \\ &= 1 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град} = 4,19 \text{ кДж/кг} \cdot \text{град}, \end{aligned}$$

а воды в любой лаборатории сколько угодно, термометры и весы — тоже не дефицит, с помощью несложных установок — калориметров — оказалось очень просто измерять величины  $\Delta Q$  в разных вариантах опытов и определять величины  $C$ ,  $\lambda$ ,  $r$  и т. д. (несколько простых характерных задач такого рода мы рассмотрим несколько позже), составлять таблицы удельных величин, а затем использовать их в теплотехнических расчетах.

Успех этого дела естественным образом привел к представлению о некотором «носителе» тепла — *теплороде* (термин, введенный в те же годы знаменитым французским ученым Антуаном Лавуазье), который в равных количествах как бы переливается из тела в тело при тепловом контакте. Характерно, что исследователи того времени не связывали это понятие с энергетической характеристикой системы, с понятием энергии, разработанным в механике, и с принятыми и широко используемыми ее механическими единицами (в системе СИ — джоуль, в СГС — эрг,  $10^7$  эрг = 1 Дж, в практической системе единиц — 1 кгм = 9,81 Дж и т. д.). Тогда еще не пришло время серьезно задуматься над тем, откуда берется «дополнительный» теплород при затрате механической энергии в процессе сверления оружейных стволов и почему повышается температура жидкости при ее интенсивном взбалтывании. Поэтому столь принципиален и серьезен был успех ученых, утвердивших в середине уже XIX в. эквивалентность тепловой энергии и механической, измеривших ее механический эквивалент ( $1 \text{ ккал} \simeq 427 \text{ кгм} \simeq 4,19 \cdot 10^3 \text{ Дж}$ ) и утвердивших закон сохранения энергии в природе. К концу XIX в. с развитием молекулярно-кинетических представлений теплородная идеология терпит полный крах и становится достоянием истории.

После этого небольшого исторического отступления вернемся к нашим проблемам: как различать системы по их реакции на тепловое воздействие. Ответ фактически уже дан выше: если  $C$  — теплоемкость системы, если изменение ее температуры (как мы условились, бесконечно малое) есть  $dT$ , то количество тепла  $\delta Q$  (тоже бесконечно малое), переданное системе, запишется как

$$\delta Q = C dT.$$

Исторически сложившаяся договоренность о смысле знака  $\delta Q$  следующая: если  $\delta Q > 0$ , то система получила тепловую энергию  $|\delta Q|$ , если  $\delta Q < 0$  — отдала через стенку  $|\delta Q|$  окружающим ее телам. Казалось бы вопрос уже решен: системы можно различать по числу калорий, необходимых для нагревания на  $1^\circ\text{C}$ , т. е. по их теплоемкости  $C = \delta Q/dT$ . Однако задание величины  $C = C(T, V, N)$  не имеет особого смысла, так как эта величина зависит не только от значений параметров данного состояния  $(T, V, N)$ , но и от типа процесса, начинающегося из этого состояния и связанного с поглощением системой  $\delta Q$ . Чтобы сразу убедиться в этом, рассмотрим два примера таких процессов, когда соответствующие им теплоемкости вообще никак не характеризуют систему:

случай  $T = \text{const}$  — так называемый *изотермический процесс*; если  $\delta Q > 0$  ( $a dT = 0$ ), то соответствующая написанной выше формуле теплоемкость  $C = +\infty$ , если же  $\delta Q < 0$ , то соответственно  $C = -\infty$ ;

случай  $\delta Q = 0$  (система заключена в теплонепроводящие стенки типа Ia) — так называемый *адиабатический процесс*, для которого ввиду  $dT \neq 0$  имеем автоматически для любых систем  $C_{\text{ад}} = 0$ .

Только из этих примеров становится ясно, что диапазон значений теплоемкости какой-либо термодинамической системы неограничен,  $-\infty < C < +\infty$ , и для того чтобы характеризовать ее реакцию по отношению к нагреванию, надо выбрать некоторую определенную процедуру этого теплового воздействия, не совпадающего ни в коем случае с приве-

денными выше. Естественнее всего (что чаще всего и делается) зафиксировать величину  $V$  (если есть еще и параметры  $a$ , то их тоже), т. е. запретить системе работать,  $\delta W = p dV = 0$ , так как  $dV = 0$ , и зафиксировать  $N$ , т. е. молекулярный состав системы (если в системе присутствуют молекулы нескольких сортов, то запретить химические реакции, просачивание молекул через перегородки и т. п.). Тогда реакция системы на тепловое воздействие будет определяться величиной теплоемкости

$$C_{VN} = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{VN} = C_{VN}(T, V, N) = N c_{VN}(T, v)$$

(в последней записи мы учли, что теплоемкость всей системы, как и величина  $\delta Q$ , является величиной аддитивного типа, и ввели теплоемкость  $c_{VN}$  — удельную теплоемкость в расчете на одну частицу системы, обозначаемую маленькой буквой с индексами, обозначающими процесс  $V = \text{const}$ ,  $N = \text{const}$ ). Теплоемкость  $c_{VN}$ , заданная как функция переменных  $(T, V, N)$ , определяющих термодинамическое состояние системы, называется *калорическим уравнением состояния* системы (от слова «калория» — в этих единицах всегда раньше определялась величина  $\delta Q$ ).

В термодинамике, основанной на I, II и III началах термодинамики, строго показывается, что задание реакции на внешнее механическое воздействие (т. е. задание уравнения состояния) и на тепловое воздействие при  $\delta W = 0$  (т. е. задание калорического уравнения состояния), в нашем случае газа при  $N = \text{const}$  — это два соотношения

$$p = p(T, V, N) = p(T, v),$$

$$C_V = C_V(T, V, N) = N c_V(T, v)$$

позволяет рассчитать любые другие характеристики как самой системы, так и тех процессов, в которых она участвует, т. е. такого задания системы достаточно для решения всех задач макроскопической теории. Правда, на нашем уровне полностью это показать не удастся, и во все не потому, что идеи термодинамики

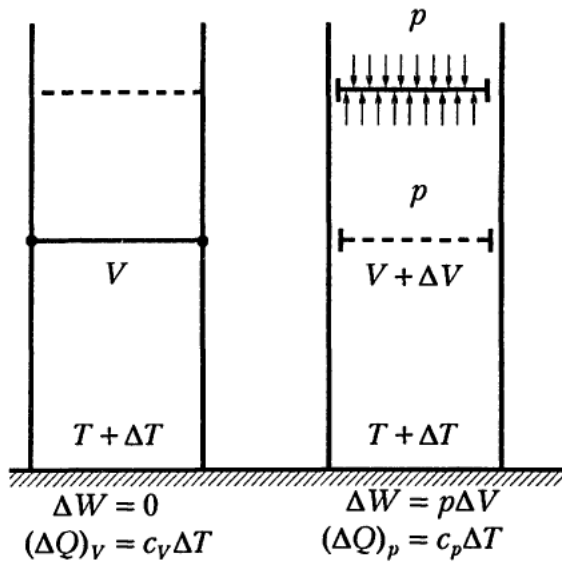


Рис. 15. Нагревание газа, первоначально находившегося в состоянии  $(T, V)$  (давление  $p = p(T, V)$  определяется по его уравнению состояния) при условиях  $V = \text{const}$  и  $p = \text{const}$

так уж сложны для понимания, нет, нам просто не хватит для этого математической подготовки (см. более подробно § 13, п. 1).

Заметим в заключение, что фиксация калорических свойств системы (т.е. ее реакции на нагревание на  $\Delta T$ ) не обязательно связана с заданием теплоемкости  $C_V$ . Чтобы убедиться в этом, приведем еще один весьма распространенный вариант калорического тестирования системы — нагревание газа при условии  $p = \text{const}$  (и, конечно,  $N = \text{const}$ ). В случае  $V = \text{const}$  система, получая тепло  $\delta Q$ , не работала, теперь поршень в цилиндре не закреплен, внутреннее давление совпадает с внешним, которое считается постоянным (например, атмосферным), и в результате нагревания на  $\Delta T$  поршень поднимется, а это значит, что система совершит дополнительную работу  $\Delta W$  за счет энергии, взятой у термостата ( $T + \Delta T$ )

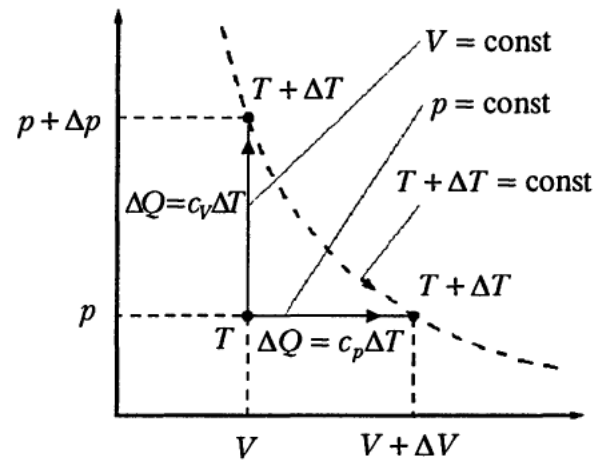


Рис. 16.  $p$ - $V$ -диаграммы процессов, изображенных на рис. 15

и включенной в  $\Delta Q$ . Так определенная теплоемкость газа (теплоемкость при постоянном давлении)

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{pN}$$

тоже является калорической характеристикой системы, измеряемой экспериментально и иногда используемой в расчетах. Отметим сейчас, не устанавливая точной связи величин  $C_p$  и  $C_V$ , что по физическому смыслу  $\delta Q_p$  больше, чем  $\delta Q_V$  (при одном и том же  $dT$ ), так как в нее включается еще и работа по поднятию поршня, что экспериментально всегда и подтверждается:

$$C_p > C_V.$$

На рис. 16 показано, как состояние системы, нагретой при условии  $V = \text{const}$  на  $\Delta T$ , можно довести до состояния системы, нагретой на ту же величину  $\Delta T$ , но при условии  $p = \text{const}$ : для этого ей надо позволить совершить работу при изотермическом (т.е. при  $T + \Delta T = \text{const}$ ) ее расширении на величину  $\Delta V$ .

Прежде чем двигаться дальше, подытожим и обсудим вкратце возможности того подхода к исследованию окружающих нас явлений, который развивался нами в предыдущих параграфах. Ясно, что термодинамика — это не всеобщая и универсальная теория. Сфера ее применимости и ее возможности ограничены. Часть этих ограничений, связанных, главным образом, с выбором объекта исследования и способа его описания, мы уже отмечали в §§ 4 и 5. Это прежде всего

- а) выбор в качестве объекта исследования только термодинамических систем (т. е. систем, удовлетворяющих всем четырем условиям, сформулированным в § 4);
- б) отказ (только в макроскопической теории) от описания флуктуационных процессов: у нас параметры термодинамического состояния, например  $T$ ,  $V$ ,  $N$ , характеристики системы  $p$ ,  $C_V$  и т. д. — все измеряются макроскопическими приборами, а измеряемые так величины сразу соответствуют средним значениям без всяких дрожаний и отклонений.
- в) Но это еще не все ограничения. Целый класс ограничений связан с тем, что при исследовании выбранных нами систем в основном рассматриваются лишь простейшие типы происходящих с ними процессов. Остановимся на этом вопросе несколько подробнее, так как он не затрагивался ранее.

### 1. Квазистатические процессы

Любые процессы, происходящие вокруг нас, — это явления, протекающие во времени. Мы задаем начальное состояние системы, задаем ее конечное состояние,

знаем в ряде случаев и все промежуточные состояния. Но вся эта последовательность событий происходит во времени, так сказать «по часам». Процессы, реально происходящие в термодинамических системах, очень сложны. Если мы, например, достаточно быстро двигаем поршень цилиндра, то в цилиндре начинаются процессы перемешивания газа, возникают турбулентные течения, нарушается его однородность по плотности, температуре и т. д. А между тем в предыдущем параграфе мы, совершенно не задумываясь над всем этим, приписывали промежуточным состояниям определенные значения давления, температуры и проч. Если открыть какое-либо руководство по технической термодинамике, то мы наверняка найдем там  $(p-V)$ -диаграммы (так называемые циклы), соответствующие работе паровой машины, двигателя внутреннего сгорания, включая дизель, и т. д., хотя с практической точки зрения об однородности, например горючей смеси, и об определенных значениях  $p$  и  $T$  в цилиндре автомобильного двигателя говорить можно с большой степенью условности.

Несмотря на то что теория хаотично завихренных, или, как говорят, турбулентных состояний плохо разработана даже в настоящее время (в прошлом веке вообще никакой не было), выход был найден — стали рассматривать идеализированные схемы процессов, в какой-то мере (хотя бы качественно) соответствующих реальной ситуации. Это так называемые *квазистатические процессы*, замечательные тем, что во всех промежуточных состояниях система характеризуется (причем в любой ее точке) определенными и одинаковыми значениями температуры  $T$ , давления  $p$ , плотности

числа частиц  $n = N/V$  и т. д., как будто каждое промежуточное состояние является полностью равновесным. Конечно, это идеализация: чтобы каждое промежуточное состояние успевало стать полностью равновесным, весь процесс должен был бы длиться бесконечно долго, чего, конечно, никогда не бывает. Но все дело решают оценки. Например, чтобы волна давления, возбуждаемая дрогнувшим поршнем, прошла по всему цилиндру, требуется время порядка

$$\tau_p \cong \frac{L}{c_{зв}},$$

где  $L$  — длина цилиндра, а  $c_{зв}$  — скорость распространения звука в среде (т. е. скорость распространения волны давления). При  $L \sim 10$  см и  $c_{зв} \sim 300$  м/с эта величина оказывается порядка  $\tau_p \sim 3 \cdot 10^{-4}$  с, а это уже указание на то, чтобы заметные смещения поршня происходили за время, большее этого интервала — времени релаксации системы по отношению к установлению давления. Время установления температуры, связанное с процессами теплопроводности, оказывается большим, чем  $\tau_p$ , но если учесть, что внутри системы помимо теплопроводящего механизма передачи энергии существуют еще и всякие нерегулярные потоки и связанное с ними перемешивание, то уже не становится страшным использование  $(p-V)$ -диаграмм (а также  $(p-T)$ - и  $(T-V)$ -диаграмм) для двигателей внутреннего сгорания и других тепловых машин. Критерий квазистатичности процессов можно теперь сформулировать как требование, чтобы практически заметные (т. е. определяемые с помощью макроскопических приборов) изменения параметров системы происходили за время  $\Delta t$  (обозначаемое даже как дифференциал  $dt$ ), значительно превышающее время релаксации  $\tau$  системы по отношению к изменению этих параметров,  $\Delta t \gg \tau$ .

Прежде чем критиковать введенную выше аппроксимацию, отметим основное преимущество квазистатических процессов над реальными — это их *обрати-*

*мость во времени*, которая обусловлена тем, что согласно определению каждое промежуточное состояние системы, будучи равновесным, безразлично к направлению процесса. При этом время  $t$  как динамический параметр выпадает из теории, процесс становится как бы безынерционным (чего не бывает в механике). Изображая такие процессы графически, мы будем проводить сплошную линию, как это мы делали на рис. 14 и 16, причем каждая точка этой линии представляет собой определенное равновесное состояние системы, и будем отмечать, если нужно, стрелкой направление течения рассматриваемого процесса.

## 2. Принцип максимальной работы

Остановимся теперь на характере ошибок, вносимых фактической неквазистатичностью реальных процессов при их аппроксимации модельными квазистатическими процессами. Рассмотрим достаточно наглядный пример — расширение газа, находящегося в цилиндре с подвижным поршнем и помещенного для определенности в термостат (так что температура системы все время поддерживается на одном уровне) (рис. 17). По оси абсцисс отложим координату поршня, указывающую на величину объема  $V$ ,

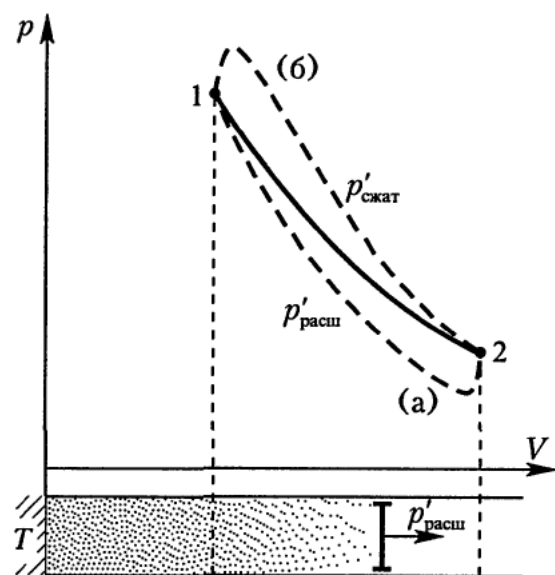


Рис. 17. Схема опыта по определению работы системы при неквазистатическом ее расширении (а) и сжатии (б)



а по оси ординат — давление газа на этот поршень  $p'$ . При квазистатическом расширении в газе поддерживается всюду одна и та же температура  $T$ , равная температуре термостата, и во всех его точках — одно и то же давление, включая его давление на поршень  $p' = p$ . Работа, совершаемая газом при его квазистатическом расширении, определяется величиной (уравнение состояния  $p = p(T, V, N)$  газа считается заданным)

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p'(V) dV = \int_{V_1}^{V_2} p(T, V, N) dV.$$

Если же поршень отодвигается неквазистатично, т. е. настолько быстро, что этого выравнивания давления и температуры не происходит, давление газа на поршень при каком-то промежуточном его положении  $V$  окажется меньше величины  $p(T, V, N)$  за счет образования вблизи быстро отодвигающегося поршня зоны разрежения (как это и показано на рис. 17),

$$p'_{\text{расш}}(V) \leq p(T, V, N),$$

и совершенная газом при таком расширении работа  $\Delta W'$  оказывается тоже меньше величины  $\Delta W$ :

$$\Delta W' \leq \Delta W$$

(равенство реализуется только в случае квазистатического процесса). При неквазистатическом сжатии у поршня образуется зона повышенного давления и

$$p'_{\text{сжатие}}(V) \geq p(T, V, N),$$

внешняя работа, произведенная над системой, оказывается больше, чем при квазистатическом сжатии,  $\Delta W'_{\text{внешн}} \geq -\Delta W$ , и мы, учитывая, что  $\Delta W'_{\text{внешн}} = -\Delta W'$ , вновь приходим к заключению, что и при реальном сжатии  $\Delta W' \leq \Delta W$ .

Аналогичное качественное физическое рассмотрение можно провести и для оценки реально совершаемой системой

работы, связанной с изменением не только  $V$ , но и других параметров, которые мы условно обозначали буквой  $a$ .

Обратим теперь внимание на то, что введенная нами в § 5 для работы дифференциальная форма  $\delta W = p dV$  уже неявно предполагала квазистатичность изменения состояния системы — ее расширения на  $dV$ . Теперь у нас  $V_2 - V_1 = dV$ , и мы можем почти дословно повторить предыдущие рассуждения, основанные на схеме рис. 17, придя, естественно, к тому же выводу, что  $\delta W' \leq \delta W = p dV$  (например, если поршень так быстро «отскакивает» на величину  $dl = dV/S$ , где  $S$  — сечение цилиндра, что его не догоняет и не сталкивается с ним ни одна из молекул газа, то давление на поршень будет вообще нулевым,  $p' = 0$ , вместо исходной величины  $p$ ).

Обобщая проведенное нами качественное рассмотрение для любых видов производимой системой работы, мы естественным образом приходим к формулировке термодинамического принципа максимальной работы: при переходе термодинамической системы из состояния 1 в близлежащее состояние 2 она может совершить максимально возможную работу только в том случае, если этот переход является квазистатическим,

$$\delta W' \leq \delta W.$$

Аналогичное утверждение, причем тоже на качественном феноменологическом уровне можно сделать и по отношению к количеству тепла  $\delta Q$ , сформулировав соответствующий принцип максимального поглощения тепла,

$$\delta Q' \leq \delta Q,$$

при этом, естественно, пришлось бы учесть уже термическое расслоение системы, что не так наглядно и заметно сложнее, чем в рассмотренном выше случае с «расслоением» плотности газа и его давления. Оба эти утверждения явились основой для формулировки второй части II начала термодинамики (см. § 11).



# §7

## I начало термодинамики

Запишем теперь в аналитическом виде I начало термодинамики — закон сохранения и превращения энергии (см. § 4, п. 4) применительно к рассматриваемым нами системам. В нашем распоряжении имеются уже три энергетические величины, связанные с этими системами: внутренняя энергия системы  $\mathcal{E}$  (см. § 5, п. 1), количество произведенной системой работы  $\Delta W$  и количество полученного ею тепла  $\Delta Q$ . Необходимо сразу отметить, что между первой и двумя остальными имеется существенное формальное отличие: внутренняя энергия  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T, V, N)$ , как мы уже отмечали ранее, является *однозначной* функцией термодинамического состояния (т. е. в случае выбора варианта 1б из § 5 — переменных  $T, V, N$ ), а это значит, что каким бы способом система не переходила из состояния 1 в состояние 2 (включая даже неквазистатические варианты перехода  $1 \rightarrow 2$ ), изменение внутренней энергии  $\mathcal{E}$  будет одним и тем же и определяется величиной

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1, \quad \text{где}$$

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}(T_1, V_1, N_1), \quad \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}(T_2, V_2, N_2).$$

В то же время произведенная системой при том же переходе  $1 \rightarrow 2$  работа  $\Delta W$ , как мы отмечали в § 5, п. 2, и полученное ею количество тепла  $\Delta Q$  существенно зависят от вариантов этого перехода.

Чтобы отметить это обстоятельство в самой формулировке, в самой записи этого закона, запишем I начало термодинамики для случая перехода термодинамической системы из некоторого исходного состояния (бывшего состояния 1)  $(T, V, N)$  в близлежащее другое (состояние 2), такое что его параметры отличаются от исходных на бесконечно

малые величины  $(T + dT, V + dV, N + dN)$ . Все другие характеристики системы тоже при этом изменяются на бесконечно малые величины, например, давление в соответствии с заданным уравнением состояния изменится на величину  $dp = p(T + dT, V + dV, N + dN) - p(T, V, N)$  и т. д. Существенно, что изменение внутренней энергии мы тоже можем записать как ее дифференциал

$$d\mathcal{E} = \mathcal{E}(T + dT, V + dV, N + dN) - \mathcal{E}(T, V, N)$$

в полном соответствии с тем, что конечное приращение энергии  $\Delta\mathcal{E}$ , определяемое интегралом по любому контуру, соединяющему точки 1 и 2,

$$\Delta\mathcal{E} = \int_{C_{12}} d\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1,$$

не зависит от выбора пути интегрирования  $C_{12}$ , в то время как произведенную работу и полученное системой количество тепла — только как приращения  $\delta W$  и  $\delta Q$ . Учитывая эти замечания, запишем I начало применительно к бесконечно малому изменению состояния системы в форме баланса энергии: *бесконечно малое изменение внутренней энергии  $d\mathcal{E}$  происходит за счет того, что система поглощает количество тепла  $\delta Q$ , совершает работу  $\delta W$  и, если число частиц  $N$  в системе не фиксировано, за счет изменения его на величину  $dN$ :*

$$d\mathcal{E} = \delta Q - \delta W + \mu dN. \quad (1)$$

У нас здесь появилась новая термодинамическая величина  $\mu$ , смысл которой достаточно ясен: это изменение внутренней энергии системы  $\mathcal{E}$ , связанное с таким способом добавления одной частицы

в систему, когда она при этом не совершает работы и не получает тепла:

$$\mu = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial N} \right)_{\substack{\delta W=0 \\ \delta Q=0}}.$$

Как мы условились ранее, если система состоит из частиц нескольких сортов, то под символом  $N$  мы подразумеваем набор  $N = (N_1, N_2, \dots)$ ; в соответствии с этим будет и  $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots)$  и тогда  $\mu dN = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$ . Эта величина была названа *химическим потенциалом* (химия тут в общем-то не при чем, изменение чисел  $N$  может происходить и через проницаемую для частиц перегородку, а не только в результате химических реакций).

В дальнейших наших исследованиях мы ограничимся минимумом и не будем рассматривать проблем, связанных с изменением состава системы, полагая  $N = \text{const}$  (т. е.  $dN = 0$ ). Тогда последнего слагаемого в дифференциальной форме (I) не будет совсем и отпадают все проблемы, связанные с химическим потенциалом. Если учесть, что для нашего постоянного примера — система типа газа в сосуде  $V$  — работа  $\delta W = p dV$ , то мы можем записать I начало в более частном виде: поглощенное системой количество тепла  $\delta Q$  идет на изменение ее внутренней энергии  $d\mathcal{E}$  и совершение ею работы  $\delta W$ ,

$$\delta W = d\mathcal{E} + p dV. \quad (I')$$

В частном случае  $N = \text{const}$  термодинамическое состояние системы определяется не тремя  $(T, V, N)$ , а уже только двумя переменными  $(T, V)$ , в то время как число  $N$ , определяющее количественный состав системы и являющееся фиксированным параметром, можно при желании вообще исключить, перейдя к удельным величинам: согласно принципу термодинамической аддитивности (см. § 4, п. 3)

$$\mathcal{E}(T, V, N) = N\varepsilon(T, v), \quad V = Nv,$$

и, введя количество тепла, поглощаемое системой в расчете в среднем на одну частицу системы

$$\delta Q = N \delta q,$$

мы получим для величин  $q$ ,  $\varepsilon$  и  $v$  дифференциальное выражение I начала в виде

$$\delta q = d\varepsilon + p dv.$$

Эта формула полностью эквивалентна предыдущей, и мы будем использовать их на равных правах.

## 1. Математическое дополнение

Для того чтобы превратить приведенные выше записи I начала термодинамики в рабочие формулы, с помощью которых можно было бы решать конкретные задачи, нам необходимо напомнить некоторые несложные положения высшей математики.

В школьном курсе достаточно подробно определено понятие функции одной переменной

$$y = y(x).$$

Напомним некоторые положения, связанные с определением бесконечно малых приращений величины  $y(x)$ , связанных с бесконечно малым изменением ее аргумента  $x$  (см. рис. 18):

$$dy = y(x + dx) - y(x).$$

Определяя производную функции  $y(x)$  в точке  $x$  как предел отношения

$$\lim_{dx \rightarrow 0} \frac{y(x + dx) - y(x)}{dx} = \frac{dy(x)}{dx} = y'(x),$$

мы получим для линейной по  $dx$  (т. е. пропорциональной первой степени  $dx$ ) части

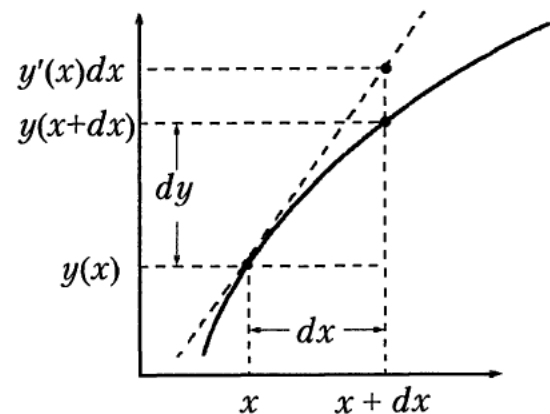


Рис. 18. К определению линейной части приращения функции  $y(x)$ , связанного с бесконечно малым изменением аргумента  $x$

приращения величины  $y$  формулу

$$dy = \frac{dy(x)}{dx} dx = y'(x) dx,$$

справедливую, конечно, только в пределе бесконечно малых значений  $dx$ . На рис. 18 показано (причем, в явно преувеличенном виде), что величина  $y'(x) dx$  отличается от  $dy$ , но это отличие, связанное с аппроксимацией функции  $y(x)$  в окрестности точки  $x$  прямой линией — касательной в точке  $x$ , описывается уже членами, пропорциональными степеням  $dx$ , более высоким, чем первая.

Чтобы не быть голословными, оценим указанную погрешность на очень качественном уровне (да простят нам это строгие математики). Заметим прежде всего, что производная исходной функции  $y'(x)$ , конечно же, тоже является функцией переменной  $x$ , и поэтому с ней можно производить те же действия, что и с исходной  $y(x)$ . На рис. 19 мы представили в укрупненном виде фрагмент рис. 18. Проведем в точке  $(y(x+dx), x+dx)$  тоже касательную и по ней вернемся в точку  $x$  (как бы обратно съедем на величину  $-dx$ ). При этом мы опустимся на интервал  $y'(x+dx) dx$ , немного не дойдя до высоты  $y(x)$ . Из величины  $y'(x+dx)$  как функции  $(x+dx)$  можно выделить линейную часть приращения, точно так же как это мы сделали с функцией  $y(x+dx)$ . Определив производную по  $x$

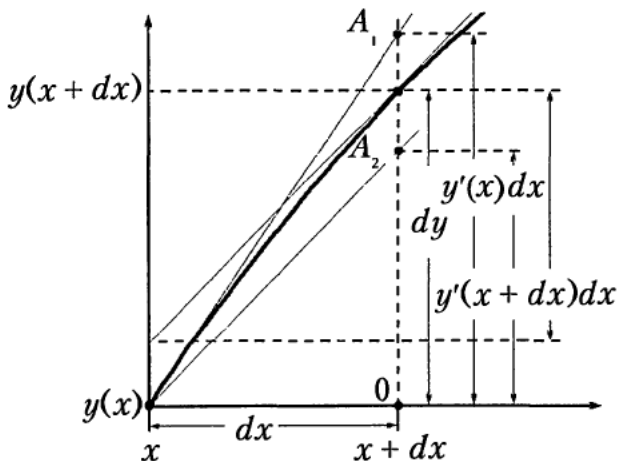


Рис. 19. К определению квадратичного по  $dx$  члена для приращения функции

от функции  $y'(x)$ , являющейся производной по  $x$  от исходной функции  $y(x)$ , как

$$\lim_{dx \rightarrow 0} \frac{y'(x+dx) - y'(x)}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \frac{dy(x)}{dx} \right) = \frac{d^2 y(x)}{dx^2} = y''(x)$$

(величина  $y''(x)$  называется второй производной функции  $y(x)$ ), получим для линейной части приращения производной  $y'(x)$

$$y'(x+dx) - y'(x) = y''(x) dx.$$

Если теперь аппроксимировать величину  $dy = y(x+dx) - y(x)$  полусуммой отрезков  $OA_1 = y'(x) dx$  и  $OA_2 = y'(x+dx) dx$ , то мы получим уточненную оценку для этого приращения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (y'(x) dx + y'(x+dx) dx) &= \\ &= (y'(x) + y'(x) + y'' dx) \frac{dx}{2} = \\ &= y'(x) dx + y''(x) \frac{1}{2} (dx)^2. \end{aligned}$$

В итоге мы получаем с точностью до квадратичных по  $dx$  членов, что

$$\begin{aligned} dy &= y(x+dx) - y(x) = \\ &= y'(x) dx + \frac{1}{2} y''(x) (dx)^2 + \dots \end{aligned}$$

(в высшей математике этот бесконечный ряд членов по все возрастающим степеням  $dx$ , из которых мы выписали только первые два, называется рядом Тейлора).

Теперь перейдем к рассмотрению функции двух независимых переменных  $x_1$  и  $x_2$

$$y = y(x_1, x_2).$$

Представить ее на графике в виде одной линии, как это было на рис. 18, уже нельзя — эта формула определяет поверхность в трехмерном пространстве  $(x_1, x_2, y)$  (см. рис. 20). Рассмотрим малые

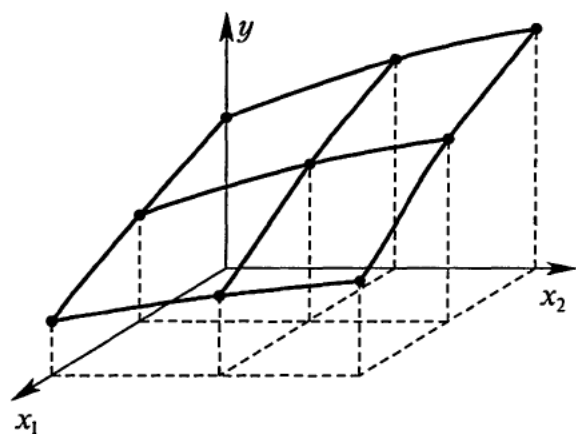


Рис. 20. Изображение функции двух переменных  $y(x_1, x_2)$  в виде поверхности в трехмерном пространстве. Сплошными линиями изображены сечения этой поверхности вертикальными плоскостями  $x_1 = \text{const}$  и  $x_2 = \text{const}$

изменения величины функции  $y$ , связанные с бесконечно малыми изменениями ее аргументов  $x_1$  и  $x_2$ . Пусть сначала  $x_2 = \text{const}$ , тогда функция  $y(x_1, x_2)$  превращается в функцию одного аргумента  $x_1$ , и мы согласно всему сказанному выше имеем, отмечая в виде нижнего индекса фиксируемую при взятии приращения  $dy$  величину  $x_2$ ,

$$(dy)_{x_2} = \left( \frac{\partial y}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 = \frac{\partial y(x_1, x_2)}{\partial x_1} dx_1.$$

Аналогично, если положим  $x_1 = \text{const}$ , то частное приращение функции  $y$  будет равно

$$(dy)_{x_1} = \left( \frac{\partial y}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2 = \frac{\partial y(x_1, x_2)}{\partial x_2} dx_2.$$

Рассмотрим теперь полное приращение величины  $y$ , связанное с бесконечно малыми, но независимыми друг от друга изменениями аргументов  $x_1$  и  $x_2$ , которое запишем, прибавив и вычтя одинаковую величину  $y(x_1, x_2 + dx_2)$ , в виде двух двучленов:

$$\begin{aligned} dy &= y(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2) - y(x_1, x_2) = \\ &= [y(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2) - \\ &\quad - y(x_1, x_2 + dx_2)] + \\ &\quad + [y(x_1, x_2 + dx_2) - y(x_1, x_2)]. \end{aligned}$$

Определяя частные производные функции  $y(x_1, x_2)$  в точке  $(x_1, x_2)$  как пределы

отношений бесконечно малых величин

$$\lim_{\substack{dx_1 \rightarrow 0 \\ dx_2 \rightarrow 0}} \frac{y(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2) - y(x_1, x_2 + dx_2)}{dx_1} = \\ = \frac{\partial y(x_1, x_2)}{\partial x_1} = \left( \frac{\partial y}{\partial x_1} \right)_{x_2},$$

$$\lim_{\substack{dx_1 \rightarrow 0 \\ dx_2 \rightarrow 0}} \frac{y(x_1, x_2 + dx_2) - y(x_1, x_2)}{dx_2} = \\ = \frac{\partial y(x_1, x_2)}{\partial x_2} = \left( \frac{\partial y}{\partial x_2} \right)_{x_1},$$

получим в пределе  $dx_1 \rightarrow 0$  и  $dx_2 \rightarrow 0$  в пренебрежении членами, пропорциональными степеням этих дифференциальных величин выше первой, что

$$dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left( \frac{\partial y}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2,$$

т. е. линейная часть приращения функции  $y(x_1, x_2)$  двух переменных  $x_1$  и  $x_2$  складывается из двух слагаемых, пропорциональных бесконечно малым, но независимым друг от друга приращениям этих величин  $dx_1$  и  $dx_2$ .

## 2. Дифференциальная форма I начала термодинамики

После сделанного математического отступления мы можем теперь вернуться к своим проблемам — I началу термодинамики. Так как внутренняя энергия  $\mathcal{E}(T, V, N)$  при условии  $N = \text{const}$  является функцией двух переменных  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T, V)$  (или для удельных величин  $\varepsilon = \varepsilon(T, v)$ ), то ее дифференциальное приращение

$$d\mathcal{E} = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T dV.$$

Поэтому теперь форму (I') можно, объединив слагаемые, пропорциональные дифференциалу объема, записать в виде

$$\delta Q = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Положим  $V = \text{const}$ . Тогда согласно определению теплоемкости  $C_V$  (см. § 5)

$$(\delta Q)_V = C_V dT.$$

Но, с другой стороны, полагая  $dV = 0$  в дифференциальной форме для  $\delta Q$ , мы имеем

$$(\delta Q)_V = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V dT,$$

т. е. калорическое уравнение состояния — теплоемкость  $C_V$  — совпадает с частной производной внутренней энергии по температуре

$$C_V = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V \quad \text{или} \quad C_{VN} = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{VN}.$$

Мы получаем тогда для I начала форму

$$\delta Q = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (I'')$$

Кое-что нам здесь известно: считается заданным калорическое уравнение состояния  $C_V = C_V(T, V)$  и уравнение состояния  $p = p(T, V)$ , но первое слагаемое в квадратных скобках  $\left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T$  нам не известно, а это значит, что только одного I начала в форме (I'') и термодинамического задания системы с помощью двух уравнений состояния явно недостаточно для проведения элементарного расчета  $\delta Q$  (а отсюда — и конечных тепловых эффектов  $\Delta Q$  и т. д.). Проблему по-настоящему решает только принятие II начала термодинамики, но (пока мы до этого еще не дошли) можно попытаться что-то сделать на уровне изложенного материала. К числу таких полумер относится введение еще одного калорического уравнения состояния, в частности для газа — теплоемкости  $C_p$  при постоянном давлении (см. § 5, п. 2)

$$(\Delta Q)_p = C_p dT.$$

Заметим сразу, что, налагая на термодинамический процесс условие  $p = \text{const}$ , мы лишаем приращения  $dT$  и  $dV$  независимости друг от друга. Действительно, три величины (число  $N$  в расчет у нас не идет)  $T$ ,  $V$  и  $p$  связаны друг с другом уравнением состояния  $p = p(T, V)$ . Если  $p = \text{const}$  (изобарический процесс), то величина  $V$  определяется только температурой  $T$ , и поэтому изменение объема

можно записать как дифференциальное изменение функции одной переменной:

$$(dV)_p = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT.$$

С другой стороны, согласно установленному нами дифференциальному правилу, в общем виде

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV,$$

и, если  $p = \text{const}$ , т. е.  $dp = 0$ , то мы будем иметь отсюда, подставляя выражение для  $(dV)_p$ ,

$$dp = 0 = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

при любом (но бесконечно малом)  $dT$ , сокращая которое, мы получим

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

или в более симметричной форме, в которой буквы  $p$ ,  $T$ ,  $V$  как бы заменяют друг друга, сдвигаясь по часовой стрелке,

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1.$$

Это соотношение, которое мы получили попутно, нам пригодится в дальнейшем.

Полагая теперь  $p = \text{const}$  в дифференциальной форме (I''), имеем

$$C_p dT = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT,$$

откуда следует, что неизвестная нам часть формы (I'') — двучлен в квадратных скобках — целиком выражается через теплоемкости  $C_V$  и  $C_p$ :

$$\begin{aligned} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] &= \frac{C_p - C_V}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \\ &= (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p. \end{aligned}$$

Исключая это выражение из общей дифференциальной формы (I'') для  $\delta Q$ , получим еще одну запись I начала для дифференциально малого изменения состояния

системы

$$\delta Q = C_V dT + (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV, \quad (I''')$$

в котором коэффициенты при независимых приращениях  $dT$  и  $dV$  полностью определены с помощью *двух* калорических уравнений состояния  $C_V$  и  $C_p$  и уравнения состояния  $p = p(T, V)$ , с помощью которого рассчитывается производная  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$ . Эту величину в соответствии с полученной только что формулой, связывающей через уравнение состояния  $p = p(T, V)$  три частных производных, можно записать в виде

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T / \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

удобном для практического дифференцирования, так как уравнение состояния  $p = p(T, V)$  обычно задается в виде, разрешенном относительно давления  $p$ .

### 3. Калориметрирование и уравнение теплового баланса

Мы используем запись I начала в форме (I''') при решении нескольких простых задач в следующем параграфе. А сейчас в заключение помимо (I''') приведем еще одну частную форму I начала термодинамики. Предположим, что рассматриваются процессы, происходящие при таких условиях, когда работой системы  $\delta W$  можно пренебречь. Согласно форме (I) при условиях  $V = \text{const}$  и  $N = \text{const}$  закон сохранения энергии превращается в закон сохранения количества тепла, так как в этом случае  $\delta Q = d\mathcal{E}$ . Это дает нам право использовать при расчете тепловых эффектов величины  $\Delta Q_i$ , составленные для каждой из частей системы, полагая

$$\Delta Q_i = C_i \Delta T_i = N_i c_i \Delta T_i,$$

где  $\Delta T_i = T_i - \tilde{T}$  — изменение температуры  $i$ -й части системы, происходящее вследствие теплового контакта всех этих частей друг с другом, от первоначального ее значения  $T_i$  до общего для всей системы конечного равновесного значения  $\tilde{T}$ .

Как следствие закона сохранения энергии для в целом изолированной системы, составленной из указанных частей, мы будем иметь в силу условия сохранения общей энергии  $d\mathcal{E}_{\text{общ}}$  так называемое *уравнение теплового баланса*

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{общ}} = \sum_i \Delta \mathcal{E}_i = \sum_i \Delta Q_i = 0.$$

При учете возможных фазовых переходов этот баланс необходимо дополнить членами вида

$$\Delta Q_j = r_j \Delta N_j \quad \text{и} \quad \Delta Q_j = \lambda_j \Delta N_j,$$

где  $r_j$  — скрытая теплота плавления в расчете на частицу,  $\lambda_j$  — скрытая (тоже удельная) теплота парообразования,  $\Delta N_j$  — количество вещества (число частиц), перешедшее в другое фазовое состояние, а в случае возможных химических реакций — также членами вида

$$\Delta Q_k = q_k \Delta N_k,$$

где  $q_k$  — теплотворная способность соответствующей химической реакции (в расчете в среднем на частицу),  $\Delta N_k$  — число прореагировавших молекул. При решении задач с использованием уравнения теплового баланса обычно полагают, что величины  $c_i$ ,  $r_j$ ,  $\lambda_j$ ,  $q_k$  в данном диапазоне температур вообще от нее не зависят и выступают как константы.

В конце этого параграфа мы приведем несколько простых и довольно старинных, но характерных задач, связанных с использованием уравнений теплового баланса.

---

**Задача 7.1.** Определить теплоемкость заданного тела с помощью калориметра.

---

Устройство простейшего калориметра представлено в виде схемы на рис. 21. Калориметр представляет собой сосуд с водой (масса воды  $m_b$ , теплоемкость  $c_b = 1$  кал/г, температура  $T_b$  заданы или измерены заранее), стенки которого теплонепроницаемы (они изображены в виде двойных, причем воздух, заполняющий пространство между стенками, является хорошим теплоизолятором; сверху необходима крышка, тоже теплонепроницаемая, — на



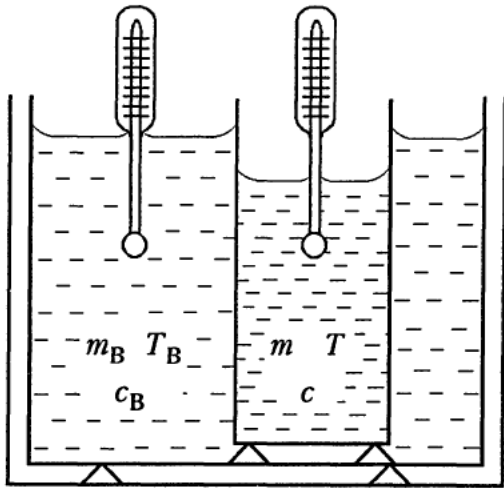


Рис. 21. Схема калориметра с внутренним сосудом для исследуемой жидкости

рисунке она не изображена). В этот сосуд погружен другой сосуд с исследуемой жидкостью (или просто кусок твердого тела). Масса исследуемого тела  $m$ , его первоначальная температура  $T$  (не совпадающая с  $T_B$ ) заданы, т.е. тоже измерены заранее. При тепловом контакте этих двух систем через внутреннюю теплопроводящую стенку по истечении некоторого времени во всей системе наступает состояние равновесия, характеризующее температурой  $\tilde{T}$ , которая тоже измеряется. Система в целом практически изолирована от окружающих ее тел, и если пренебречь тепловым расширением воды и исследуемого образца, то, вычеркнув из закона сохранения энергии член  $\delta W$ , мы можем воспользоваться уравнением теплового баланса: тепло, переданное от воды к исследуемому телу

$$\Delta Q_B = -m_B c_B (\tilde{T} - T_B)$$

должно быть равно (по абсолютной величине) теплу, полученному исследуемым телом:

$$\Delta Q = mc(T - \tilde{T})$$

(для определенности мы положили здесь  $T_B > \tilde{T} > T$ , что совершенно не обязательно, может быть и так:  $T_B < \tilde{T} < T$ ). Так как в условиях данного эксперимента внешних источников тепла нет,

$$\Delta Q_B + \Delta Q = 0,$$

и мы получаем для удельной теплоемкости исследуемой жидкости или твердого тела

$$c = \frac{m_B c_B \Delta T_B}{m \Delta T},$$

где

$$\Delta T_B = \tilde{T} - T_B; \quad \Delta T = T - \tilde{T}.$$

**Задача 7.2.** Определить с помощью калориметра скрытую теплоту плавления льда.

Начальные параметры калориметра, как и в задаче 7.1, считаются известными:  $m_B$ ,  $c_B$ ,  $T_B$ . Известна начальная масса льда  $m$  и его температура  $T_0$ , соответствующая  $0^\circ\text{C}$ . Предположим для определенности, что при установлении состояния равновесия не весь лед растает, тогда калориметр будет иметь окончательную температуру  $T_0$ , остаток же льда  $\tilde{m}$  может быть взвешен, т.е. экспериментально определен (другие варианты эксперимента рассчитываются аналогично данному случаю). Обозначая буквой  $\lambda$  удельную скрытую теплоту таяния льда, имеем, используя условие теплового баланса,

$$|\Delta Q| = m_B c_B (T_B - T_0) = (m - \tilde{m})\lambda,$$

откуда следует, что, если нам не известно  $\lambda$ , то

$$\lambda = \frac{m_B c_B (T_B - T_0)}{m - \tilde{m}},$$

а если мы хотим узнать  $\tilde{m}$ , заранее зная из таблиц величину  $\lambda$ , то

$$\tilde{m} = m_0 - \frac{m_B c_B (T_B - T_0)}{\lambda}.$$

Другой вариант: Весь лед растаял, и конечная температура оказалась равной  $\tilde{T} > T_0$ . Тогда

$$|\Delta Q| = m_B c_B (T_B - \tilde{T}) = m\lambda + m c_B (\tilde{T} - T_0)$$

и поэтому

$$\lambda = \frac{m_B c_B (T_B - \tilde{T}) - m c_B (\tilde{T} - T_0)}{m}.$$

**Задача 7.3.** Раскаленный до температуры  $T$  выше температуры кипения воды  $T_{\text{кип}}$  кусок железа массой  $m$  и удельной теплоемкостью  $c$  опускают в воду, находящуюся в калориметре. Первоначальная масса воды  $m_B$ , температура  $T_B$ . Часть воды сразу (пока вся вода еще не прогрелась) обращается в пар, оставшаяся часть  $\tilde{m}_B$  нагревается до температуры  $\tilde{T}$ . Определить скрытую теплоту парообразования  $r$ .

Количество тепла, отданное металлом, равно

$$|\Delta Q| = mc(T - \tilde{T}).$$

Часть его пошла на испарение воды, а часть — на нагревание ее остатка до температуры  $\tilde{T}$ , поэтому

$$mc(T - \tilde{T}) = (m_B - \tilde{m}_B)r + \tilde{m}_B c_B (\tilde{T} - T_B),$$

откуда

$$r = \frac{mc(T - \tilde{T}) - \tilde{m}_в c_в(\tilde{T} - T_в)}{m_в - \tilde{m}_в}.$$

Дополнительное упрощающее задачу условие относительно последовательности событий (сначала испарение части воды, затем нагревание ее остатка) оказывается существенным. Если, например, предположить, что металл заключен в полунепроницаемую оболочку, то процесс пойдет по-другому: сначала вся вода постепенно нагревается до  $T_{кип}$ , а потом (если при этом температура железа все еще будет выше  $100^\circ\text{C}$ ) какое-то ее количество выкипит. Конечная температура будет равна  $T_{кип}$ , поэтому

$$\begin{aligned} |\Delta Q| &= mc(T - T_{кип}) = \\ &= m_в c_в(T_{кип} - T_в) + r(m_в - \tilde{m}_в), \end{aligned}$$

откуда

$$r = \frac{mc(T - T_{кип}) - m_в c_в(T_{кип} - T_в)}{m_в - \tilde{m}_в}.$$

Так как вблизи горячего железа какая-то доля воды всегда прогревается, процесс испарения воды и выравнивания температур протекает сложнее, чем в рассмотренных выше частных случаях. Для определения же величины скрытой теплоты парообразования надежнее поступить следующим образом: сначала нагреть воду до  $100^\circ\text{C}$ , а затем уже бросать в нее железо. Тогда

$$mc(T - T_{кип}) = r(m_в - \tilde{m}_в)$$

и по остатку воды  $\tilde{m}_в$  можно определить скрытую теплоту испарения

$$r = \frac{mc(T - T_{кип})}{m_в - \tilde{m}_в}.$$

**Задача 7.4.** Пары жидкости, помещенной в закрытый крышкой калориметр, интенсивно откачиваются насосом, что приводит к ускорению процесса ее испарения с поверхности. Полагая, что теплоемкость жидкости  $c$  и скрытая теплота испарения  $r$  не зависят от температуры, определить, насколько понизится ее температура  $T$  (первоначальное ее значение  $T_0$ ,  $T - T_0 = \Delta T < 0$ ), если начальная ее масса  $m_0$  уменьшилась до величины  $m$  ( $m - m_0 = \Delta m < 0$ ).

Решим задачу сначала для случая малого изменения  $\Delta m \ll m_0$ . Тепло, затраченное на испарение  $\Delta m$  жидкости,  $r \Delta m$ , отобрано у самой

системы, поэтому изменение ее температуры можно оценить из соотношения баланса

$$r \Delta m = mc \Delta T, \quad \Delta T = \frac{r \Delta m}{c m}$$

(так как  $\Delta m < 0$ , и  $\Delta T < 0$ ). Для определения конечного эффекта необходимо рассматривать бесконечно малые изменения  $dm$  и  $dT$  (т.е. вместо «приращений»  $\Delta$  писать дифференциалы  $d$ ). Тогда написанное выше уравнение баланса определяет уравнение, связывающее  $dT$  с дифференциалом от логарифма массы (см. математическое дополнение § 8),

$$dT = \frac{r dm}{c m} = \frac{r}{c} d(\ln m).$$

Это дифференциальное уравнение имеет решение с точностью до аддитивной константы

$$\frac{r}{c} \ln m = T + \text{const},$$

однако для начального состояния (когда  $T = T_0$  и  $m = m_0$ )

$$\frac{r}{c} \ln m_0 = T_0 + \text{const}$$

и мы получаем, вычитая последнее соотношение из предыдущего,

$$\frac{r}{c} \ln \frac{m}{m_0} = \frac{r}{c} \ln \left( 1 + \frac{\Delta m}{m_0} \right) = T - T_0 = \Delta T.$$

Исследованный нами эффект является основой метода откачки, широко используемого в криогенной технике для получения низких температур.

**Задача 7.5** (совсем простая, но с внешним источником тепла). Оценить, сколько времени потребуется для нагревания до  $100^\circ\text{C}$  ведра (10 л) воды с помощью кипятильника мощностью 600 Вт. Комнатная температура  $20^\circ\text{C}$ .

Ведро воды — это 10 кг. Для нагревания этого количества воды от  $20^\circ\text{C}$  до кипения ( $\Delta T = 80^\circ\text{C}$ ) требуется 800 ккал (теплоемкость воды равна 1 ккал/кг). Таким образом,

$$\Delta Q = cm(T - T_{кип}) = 800 \text{ ккал};$$

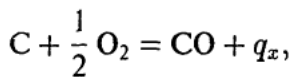
$$\Delta Q_{нагр} = N \Delta t = 600 \Delta t \text{ Вт} \cdot \text{с}.$$

Так как 1 ккал = 4,19 кДж, 1 Вт = 1 Дж/с, получим

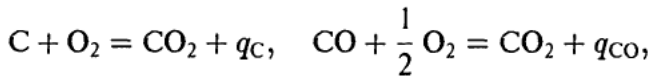
$$\Delta t = \frac{800 \cdot 1000 \cdot 4,19 \text{ Дж}}{600 \text{ Дж/с}} \cong 5587 \text{ с}$$

$$\cong 93,1 \text{ мин} \cong 1 \text{ час } 33 \text{ мин}.$$

**Задача 7.6.** Рассчитать удельную теплоту неполного сгорания углерода



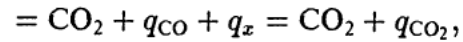
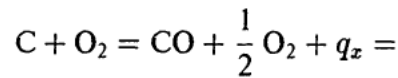
если теплоты полного сгорания углерода и его окиси в углекислый газ



непосредственно измеряемые в эксперименте, равны соответственно 8 ккал/г и 2,4 ккал/г.

Первая реакция (в отличие от двух других) в чистом виде не реализуется (получается смесь CO и CO<sub>2</sub>), однако ее калорическая характеристика  $q_x$  важна при расчетах более сложных процессов (включая органические).

Разбивая процесс окисления углерода в двуокись условно на два этапа (окисление до окиси, а потом окисление окиси до углекислого газа), имеем



откуда можем записать как следствие закона сохранения энергии:

$$q_{CO_2} = q_{CO} + q_x.$$

Это так называемый «закон постоянства сумм тепла», сформулированный членом Петербургской академии Германом Гессом в 1840 г., т.е. еще до официального открытия закона сохранения энергии. Имеем в расчете на моль углерода (12 г) и на грамм углерода для иско-мой величины

$$q_x = 8 \cdot 12 - 2,4 \cdot 28 =$$

$$= 28,8 \text{ ккал/моль} = 2,4 \text{ ккал/г.}$$

# §8

## Идеальный газ; процессы, циклы

### 1. Уравнение состояния идеального газа

Модель термодинамической системы, которую мы будем рассматривать в этом параграфе, задавать с помощью уравнений состояния, рассчитывать некоторые связанные с ней эффекты и т. д. и которая получила название *идеальный газ*, появилась в феноменологической термодинамике в результате экспериментального исследования газов типа воздуха — того, что впоследствии стало называться газом низкой плотности. Это не обязательно воздух (просто он всегда под рукой), это может быть чистый кислород, азот, гелий и т. д., но при давлениях порядка атмосферного (т. е. не очень высоких, когда газ сильно сжат), при температурах порядка «комнатных» (т. е. не очень низких, когда газ приближается к состоянию насыщенного пара или когда в нем начинают сказываться квантовые эффекты, и в то же время не очень высоких, когда молекулы газа начинают диссоциировать, превращаясь из нейтральных частиц в ионы) и при плотностях, значительно меньших, чем плотности соответствующих жидкостей. Приведем кратко результаты этих экспериментов и на их основе напишем необходимые нам уравнения состояния.

1. В 1661 г. английский физик и химик Роберт Бойль и в 1676 г. французский физик Эдм Мариотт, исследуя при фиксированной температуре  $t$  зависимость давления разреженного газа  $p$  от его объема  $V$ , установили, что произведение этих величин  $pV$  сохраняется при изотермическом изменении состояния газа:

$$pV = p_0V_0 = \text{const} \quad \text{при} \quad t = \text{const}.$$

2. В 1727 г. французский физик Жак Шарль, исследуя изменение давления га-

за  $p$  в зависимости от температуры  $t$  при условии  $V = \text{const}$  (изохорический процесс), установил линейную зависимость изменения давления  $p - p_0$  от изменения температуры  $t - t_0$ , причем коэффициент термического увеличения давления для большого числа различных газов оказался равным одной и той же величине  $1/273,15 \cong 1/273$  (если температура  $t$  измеряется в градусах Цельсия)

$$p = p_0 \left[ 1 + \frac{1}{273}(t - t_0) \right] \quad \text{при} \quad V = \text{const}.$$

Придадим закону Шарля более цивилизованный вид. Пусть  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ , обозначим  $T_0 = 273,15 \cong 273$  и введем новую шкалу температуры, которая отличается от шкалы Цельсия ( $0^\circ\text{C}$  — точка таяния льда,  $100^\circ\text{C}$  — точка кипения воды при  $p = p_0 = 1$  ат) только сдвигом начала отсчета на  $273^\circ$ :

$$T = T_0 + (t - t_0) = 273 + t.$$

Эту шкалу в 1848 г. ввел английский физик Вильям Томсон (он же лорд Кельвин) и назвал ее абсолютной. Мы тоже будем ее называть так или именовать шкалой Кельвина (заметим, что градус шкалы Кельвина равен градусу шкалы Цельсия, но начало отсчета  $T = 0^\circ\text{K}$  — это  $t = -273^\circ\text{C}$ , а точка таяния льда  $t_0 = 0^\circ\text{C}$  — это  $T_0 = 273^\circ\text{K}$ ). При переходе к шкале Кельвина закон Шарля запишется в виде

$$p = p_0 \frac{273 + (t - t_0)}{273} = p_0 \frac{T}{T_0},$$

или окончательно

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} = \text{const} \quad \text{при} \quad V = \text{const}.$$

3. В 1802 г. французский химик Жозеф Гей-Люссак, измеряя коэффициент

объемного расширения газа, нагревая его при постоянном давлении  $p$ , обнаружил, что для многих разреженных газов он тоже имеет одно и то же значение  $1/273$  (при условии, что величина  $t - t_0$  измеряется в градусах Цельсия)

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{1}{273}(t - t_0) \right] \quad \text{при } p = \text{const}.$$

Вводя абсолютную температуру  $T = T_0 + (t - t_0)$ , получаем более цивилизованную форму закона Гей-Люссака:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{const} \quad \text{при } p = \text{const}.$$

Нетрудно видеть, что законы 1, 2 и 3 — Бойля—Мариотта ( $T = \text{const}$ ), Шарля ( $V = \text{const}$ ) и Гей-Люссака ( $p = \text{const}$ ) объединяются в одну общую формулу, которая была впервые записана в 1834 г. французским физиком и инженером Бенуа Клапейроном,

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{const}.$$

Хотя это и совершенно очевидно, покажем, как из любых двух газовых законов (1, 2, 3) следует формула Клапейрона (а следовательно, и третий закон). Пусть на ( $p$ - $V$ )-диаграмме (рис. 22) точка  $A$  изображает исходное состояние газа, имеющего характеристики  $p_0, V_0, T_0$ , точка  $B$  — конечное его состояние с характеристиками  $p, V, T$ . Пользуясь сформулированными выше газовыми законами, можно перейти из  $A$  в  $B$ , используя только изобары, изохоры или изотермы, разными путями. Промежуточные состояния — точки «поворотов» — на рис. 22 обозначены цифрами 1–6. Выберем для примера сначала путь  $A$ –2– $B$ : участок  $A$ –2 — изотерма  $T_0 = \text{const}$ , вдоль которой

$$p_0V_0 = pV_2 = \text{const};$$

участок 2– $B$  — изобара  $p = \text{const}$ , вдоль которой

$$\frac{V_2}{T_0} = \frac{V}{T} = \text{const}.$$

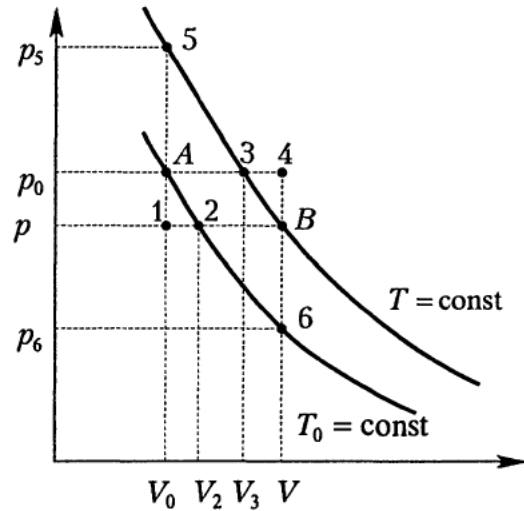


Рис. 22. К выводу формулы Клапейрона.  $A$  и  $B$  — начальная и конечная точки; сплошными линиями обозначены изотермы  $T_0$  и  $T$ , пунктирными — изобары  $p_6, p, p_0$  и изохоры  $V_0, V_2, V_3, V$ ; промежуточные точки перехода  $A \rightarrow B$  обозначены цифрами

Перемножая левые и правые части этих неравенств ( $V_2$  сокращается), получаем формулу Клапейрона

$$\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = \text{const}.$$

Можно для проверки (и для упражнения также) выбрать какой-либо другой вариант, например путь  $A$ –1– $B$ : участок  $A$ –1 — изохора  $V_0 = \text{const}$ , вдоль которой

$$\frac{p_0}{T_0} = \frac{p}{T_1} = \text{const};$$

участок 1– $B$  — изобара  $p = \text{const}$ , вдоль которой

$$\frac{V_0}{T_1} = \frac{V}{T} = \text{const}.$$

Перемножая левые и правые части этих равенств и сокращая на величину  $1/T_1$ , снова получаем формулу Клапейрона

$$\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} = \text{const}.$$

Выбор других путей дает тот же результат, в чем читатель может убедиться самостоятельно.

И, наконец, последнее — введем в получающееся уравнение состояния явную зависимость от числа частиц в системе  $N$  (или от числа молей рассматриваемого газа  $\nu = N/N_0$ ).



Пусть сначала мы имеем дело с одним молем газа (число частиц в нем равно числу Авогадро  $N_0 \cong 6 \cdot 10^{23}$ ). Пусть  $p = 1$  ат,  $T_0 = 273^\circ \text{K}$  ( $0^\circ \text{C}$ ) — так называемые «нормальные условия». В § 3, п. 2 мы обещали вернуться к установленному экспериментально в 1811 г. итальянским физиком Авогадро закону, согласно которому в равных объемах, занимаемых различными разреженными газами, при одинаковых давлении и температуре содержится одинаковое число частиц газа. Экспериментально установлено, что моль газа (все равно какого:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , He, Ne или еще что-либо) при нормальных условиях занимает объем, равный  $V_0 = 22,4$  л. Это сразу позволяет нам рассчитать константу в формуле Клапейрона. Для моля газа имеем

$$R_0 = \frac{p_0 V_0}{T_0}.$$

Эта величина называется *универсальной газовой постоянной*. Если подставить сюда только что указанные величины, то мы получим

$$R_0 = \frac{1 \cdot 22,4}{273} \cong 0,082 \text{ л} \cdot \text{ат/град}.$$

Эти технические (внесистемные) единицы не всегда удобны. Приведем еще два варианта численных значений  $R_0$ :

$$\begin{aligned} R_0 &= 8,314 \text{ Дж/град} = \\ &= 1,98 \text{ кал/град} \quad (\cong 2 \text{ кал/град}), \end{aligned}$$

из которых последняя (в скобках) легко запоминается.

Пусть теперь мы имеем не один, а произвольное число молей газа  $\nu$  (т.е. число частиц в сосуде  $N = \nu N_0$  — любое). Тогда в силу аддитивности величины объема  $V = \nu V_M$ , где  $V_M$  — объем, занимаемый одним молем этого газа, мы получаем

$$\frac{pV}{T} = \nu \frac{pV_M}{T} = \nu \frac{p_0 V_0}{T_0} = \nu R_0 = R,$$

т.е. газовая постоянная любой порции газа  $R$  пропорциональна числу молей этого

газа и универсальной газовой постоянной  $R_0$ . Закон

$$\frac{pV}{T} = \nu R_0$$

был установлен русским химиком Д. И. Менделеевым в 1874 году. Если ввести удельный объем  $v = V/N$ , то получим, учитывая, что  $\nu = N/N_0$ ,

$$\frac{pv}{T} N = N \frac{R_0}{N_0} = Nk,$$

где величина  $k$

$$\begin{aligned} k &= \frac{R_0}{N_0} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град} = \\ &= 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град} \end{aligned}$$

называется *постоянной Больцмана* (она была введена в обиход немецким физиком-теоретиком Максом Планком в 1900 г.). Сокращая на  $N$ , получим уравнение состояния идеального газа, связывающее три неаддитивных величины  $p$ ,  $v$  и  $T$ :

$$pv = kT \quad \text{или} \quad pv = \theta.$$

Величина  $kT = \theta$ , имеющая размерность энергии (т.е. уже не зависящая от выбираемой величины градуса) в теоретических расчетах используется достаточно широко вместо градусов шкалы Кельвина (энергетическая шкала температуры).

Несколько слов о калорическом уравнении состояния. Многочисленные эксперименты по измерению теплоемкости различных разреженных газов показывают, что в той области, в которой справедливо уравнение состояния Клапейрона—Менделеева, теплоемкость  $C_{VN}$  не зависит ни от температуры, ни от объема:

$$C_{VN} = Nc_{VN}, \quad C_{VN} = \text{const}.$$

Для одноатомных (He, Ne и т.д.), двухатомных ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , CO и т.д.) и многоатомных ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и т.д.) газов удельные теплоемкости (в расчете на одну частицу системы) соответственно равны (приблизительно) в единицах постоянной Больцмана

$$c_{VN}^{(1)} \cong \frac{3}{2}k, \quad c_{VN}^{(2)} \cong \frac{5}{2}k, \quad c_{VN}^{(3)} \cong 3k.$$

Молярные теплоемкости будут в  $N_0$  раз больше и соответственно равны

$$(C_{VN}^{(1)})_0 \cong \frac{3}{2}R_0, \quad (C_{VN}^{(2)})_0 \cong \frac{5}{2}R_0, \\ (C_{VN}^{(3)})_0 \cong 3R_0.$$

На теоретическом обосновании введенных выше уравнений состояния мы остановимся позже, когда будем говорить об элементах микроскопической теории газов.

Для того чтобы эффективно использовать уравнения, выражающие I начало термодинамики, выписанные нами в § 7, целесообразно сделать небольшое математическое дополнение, которое позволит нам рассматривать некоторые физические проблемы, связанные уже с конкретной системой — идеальным газом, достаточно грамотно и на осознанном математическом уровне. Так как I начало записано у нас в дифференциальной форме, необходимое математическое дополнение связано с разъяснением некоторых несложных дополнительных положений дифференциального исчисления. Как и в § 7, мы сохраним при этом качественный уровень, а некоторые формулы приведем даже без вывода (так сказать, на веру). Ссылки типа «это мы не проходили, это нам не задавали» вряд ли здесь будут уместны, так как основное внимание мы собираемся по-прежнему уделять характерным физическим проблемам, отводя математике роль «служанки».

## 2. Математические дополнения

М-1. Дифференциальное уравнение первого порядка — это уравнение, в котором неизвестная функция  $y(x)$  стоит под знаком первой производной  $\frac{dy(x)}{dx} = y'(x)$ . Рассмотрим здесь только самый простой вариант такого уравнения, когда неизвестная функция фигурирует только под знаком производной и больше в уравнение не входит, т. е.

$$\frac{dy(x)}{dx} = f(x),$$

где  $f(x)$  — заданная функция переменной  $x$ . Мы видим, что решение этого

уравнения представляет собой в чистом виде проблему обращения операции дифференцирования функции  $y(x)$ . Введем понятие *первообразной функции*  $\Phi(x)$  данной функции  $f(x)$  как такой функции, производная от которой равна заданной функции  $f(x)$ :

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} = f(x) \quad \text{или} \quad d\Phi(x) = f(x) dx.$$

Саму функцию  $\Phi(x)$  записывают в виде так называемого *неопределенного интеграла* (интеграла без указания пределов интегрирования), представляющего операцию, обратную дифференцированию:

$$\Phi(x) = \int f(x) dx \quad \longleftrightarrow \quad \Phi'(x) = f(x).$$

Тогда общее решение написанного выше дифференциального уравнения запишется как

$$y(x) = \Phi(x) + C = \int f(x) dx + C,$$

где  $C$  — произвольная константа (при обратном дифференцировании левой и правой частей этого равенства она пропадет, так как производная от константы равна нулю). Меняя по своему желанию величину этой константы, мы получаем серию решений исходного дифференциального уравнения, т. е. серию кривых на плоскости  $(x, y)$  (см. рис. 23). Чтобы получить единственное решение для  $y(x)$ ,

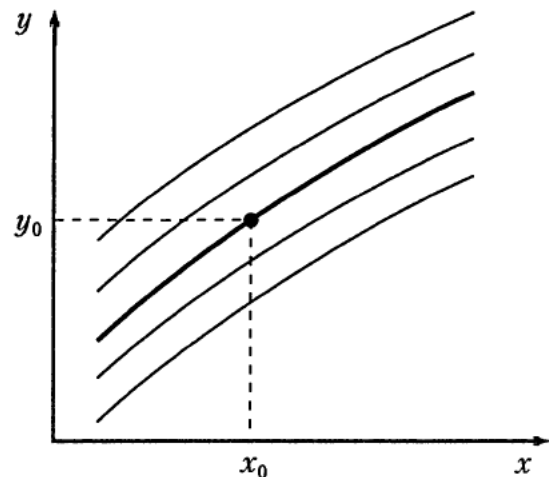


Рис. 23. Фиксация единственного решения уравнения  $y'(x) = f(x)$  с помощью дополнительного условия  $y(x_0) = y_0$

необходимо помимо дифференциального уравнения задать еще и *дополнительное условие*, в частности, задать величину  $y$  в какой-либо точке, т. е. условие вида

$$y|_{x=x_0} = y(x_0) = y_0.$$

Тогда, полагая в полученном общем решении  $x = x_0$ , имеем

$$y_0 = \Phi(x_0) + C \quad \text{или} \quad C = y_0 - \Phi(x_0),$$

и мы получаем, исключая  $C$  из общего решения,

$$\begin{aligned} y(x) &= y_0 + \Phi(x) - \Phi(x_0) = \\ &= y_0 + \int_{x_0}^x d\Phi(x') = y_0 + \int_{x_0}^x f(x') dx', \end{aligned}$$

где написанный в последней формуле интеграл является уже *определенным интегралом* — интегралом в заданных пределах изменения переменной интегрирования  $x'$ :  $x_0 \leq x' \leq x$ . Если же функцию  $f(x)$  представить графически (рис. 24), то решение  $y(x)$  представится площадью фигуры, ограниченной сверху линией  $f(x)$ , с боков вертикальными прямыми  $x_0$  и  $x$ , а снизу осью абсцисс.

Отметим здесь еще одно необходимое нам в будущем несложное свойство определенного интеграла, касающееся обращения порядка интегрирования по пере-

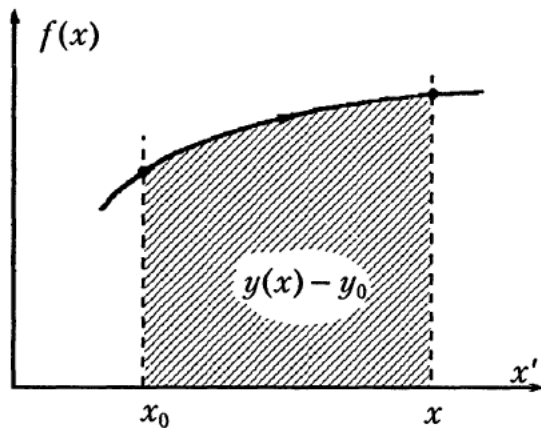


Рис. 24. Графическая интерпретация решения уравнения  $y'(x) = f(x)$ , записанного в виде определенного интеграла. Стрелкой указан путь интегрирования

менной  $x$ . Так как

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^b d\Phi(x) = \Phi(b) - \Phi(a),$$

обращение пределов интегрирования (т. е. замена пути интегрирования  $C_{12}$  на обратный  $C_{21}$ ) меняет знак результата тоже на обратный:

$$\begin{aligned} \int_b^a f(x) dx &= \int_b^a d\Phi(x) = \Phi(a) - \Phi(b) = \\ &= - \int_a^b f(x) dx, \end{aligned}$$

или

$$\int_{C_{12}} f(x) dx = - \int_{C_{21}} f(x) dx.$$

М-2: степенная, показательная и логарифмическая функции. Рассмотрим теперь несколько частных конструкций для функции  $f(x)$  (и соответственно для  $y(x)$ ), т. е. приведем конкретные формулы для производных и для интегралов.

а) Степенная функция

$$y(x) = x^k$$

имеет значение производной при любом заданном числе  $k$ , равное

$$\frac{dy(x)}{dx} = y'(x) = kx^{k-1}.$$

Мы приводим эту формулу без вывода, хотя для целых  $k$  каждый школьник может ее получить, используя бином Ньютона:

$$\begin{aligned} y + dy &= (x + dx)^k = x^k + \\ &+ kx^{k-1} dx + \frac{k(k-1)}{2} x^{k-2} (dx)^2 + \\ &+ \dots = y + kx^{k-1} dx + \dots, \end{aligned}$$

откуда в пределе  $dx \rightarrow 0$  следует

$$dy = y'(x) dx = kx^{k-1} dx.$$

Обратная операция — первообразная функция от степенной функции —

записывается как неопределенный интеграл (мы положили  $n = k - 1$ )

$$\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1}.$$

Определенный интеграл от функции  $f(x) = x^n$  в пределах  $x_1 \leq x \leq x_2$  будет иметь значение

$$\int_{x_1}^{x_2} x^n dx = \frac{x_2^{n+1} - x_1^{n+1}}{n+1}.$$

Эти формулы верны для любого значения  $n$ , исключая  $n = -1$  (в этом случае в знаменателе стоит нуль, в числителе — тоже нуль  $x_2^0 - x_1^0 = 1 - 1 = 0$ , и необходимо дополнительное исследование ситуации). Случай  $n = -1$  мы рассмотрим отдельно несколько позже.

б) Показательная функция (или экспоненциальная функция, или просто экспонента)

$$y(x) = e^x,$$

где  $e = 2,71828\dots$  — иррациональное число, называемое «числом  $e$ » или основанием натуральных логарифмов. График экспоненты приведен на рис. 25. Эта функция обладает рядом замечательных свойств, в частности, число  $e$  выбрано так, что производная экспоненты совпадает с ней самой (мы приводим эту уни-

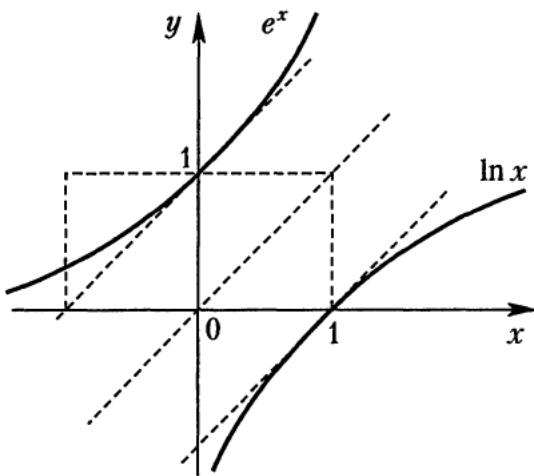


Рис. 25. Графики показательной и логарифмической функций. Касательная к графику  $y = e^x$  в точке  $(0, 1)$  наклонена к оси абсцисс под углом  $45^\circ$ , так же наклонена касательная к  $y = \ln x$  в точке  $(1, 0)$

кальную формулу без вывода):

$$y'(x) = \frac{d}{dx} (e^x) = e^x,$$

или

$$dy = d(e^x) = e^x dx.$$

Понятно, что интегралы от экспоненциальных функций берутся элементарно:

$$\int e^x dx = \int d(e^x) = e^x,$$

$$\int_{x_1}^{x_2} e^x dx = \int_{x_1}^{x_2} d(e^x) = e^{x_2} - e^{x_1}.$$

в) Логарифмическая функция (натуральный логарифм — функция, обратная экспоненциальной)

$$y(x) = \ln x, \quad \text{или} \quad x = e^y.$$

График этой функции также приведен на рис. 25. Дифференцируя слева и справа второе из написанных выражений, имеем

$$dx = d(e^y) = e^y dy = x dy,$$

откуда получаем для производной логарифмической функции и ее дифференциала

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx} (\ln x) = \frac{1}{x},$$

$$dy = d(\ln x) = \frac{1}{x} dx.$$

Вторая формула решает вопрос, возникший в п. а) в связи с ситуацией  $n = -1$ . Имеем теперь

$$\int \frac{1}{x} dx = \int d(\ln x) = \ln x,$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x} dx = \int_{x_1}^{x_2} d(\ln x) =$$

$$= \ln x_2 - \ln x_1 = \ln \frac{x_2}{x_1}.$$

М-3: система дифференциальных уравнений. Функции двух переменных и системы дифференциальных уравнений. Пусть  $y = y(x_1, x_2)$  и пусть заданы две частные производные первого

порядка (см. математическое дополнение в § 7)

$$\begin{cases} \frac{\partial y(x_1, x_2)}{\partial x_1} = \left( \frac{\partial y}{\partial x_1} \right)_{x_2} = f_1(x_1, x_2), \\ \frac{\partial y(x_1, x_2)}{\partial x_2} = \left( \frac{\partial y}{\partial x_2} \right)_{x_1} = f_2(x_1, x_2). \end{cases}$$

Рассмотрим сначала первое из этих уравнений. Для каждого заданного значения  $x_2$  это уравнение определяет зависимость функции  $y$  от аргумента  $x_1$ , а  $x_2$  выступает как, хоть и произвольный, но параметр, поэтому мы можем написать в соответствии с рассмотренной нами в п. М-1 процедурой

$$y(x_1, x_2) = \int f_1(x_1, x_2) dx_1 + C_1(x_2),$$

где  $C_1$  — величина, являющаяся константой только лишь по отношению к  $x_1$ , т.е. теперь это не просто «произвольная константа», а произвольная функция переменной  $x_2$ . Из второго уравнения совершенно аналогично получаем

$$y(x_1, x_2) = \int f_2(x_1, x_2) dx_2 + C_2(x_1),$$

где  $C_2(x_1)$  — произвольная функция переменной  $x_1$ . Первая запись для  $y(x_1, x_2)$  содержит полную информацию в отношении зависимости функции  $y$  от ее первого аргумента и лишь частичную информацию (через интегральный член) о зависимости  $y$  от  $x_2$ . Вторая запись — наоборот, все о зависимости  $y$  от второго аргумента  $x_2$  и лишь частичные сведения о зависимости  $y$  от  $x_1$ . Чтобы получить общее решение, необходимо свести обе эти конструкции в одну, используя произвол в выборе функций  $C_1(x_2)$  и  $C_2(x_1)$  (при этом в решение войдет, конечно, произвольная величина  $C_0$ , не зависящая ни от  $x_1$ , ни от  $x_2$ , которая должна определяться из дополнительных условий так же, как это было в п. 1). Этого примитивного способа рассмотрения подобных уравнений нам будет вполне достаточно для решения наших несложных проблем.

### 3. Внутренняя энергия идеального газа

В § 7 мы установили, что для газовой системы

$$C_V = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \\ \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] = (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p.$$

Так как для идеального газа  $pV = RT$ , запишем

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{R} = \frac{T}{V},$$

и мы получаем систему дифференциальных уравнений для внутренней энергии:

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V = C_V, \\ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T = [C_p - (C_V + R)] \frac{T}{V} \end{cases}$$

как раз такого типа, который мы только что обсуждали в математическом приложении. Для нашего случая  $C_V = \text{const}$  и  $C_p = \text{const}$  (по предположению) эти уравнения легко решаются. Из первого ( $V = \text{const}$ ) имеем

$$\mathcal{E}(T, V) = C_V T + \mathcal{E}_1(V),$$

где  $\mathcal{E}_1(V)$  — произвольная функция объема. Интегрирование по  $V$  второго уравнения с учетом того, что  $dV/V = d(\ln V)$ , дает

$$\mathcal{E}(T, V) = [C_p - (C_V + R)] \ln V \cdot T + \mathcal{E}_2(T),$$

где  $\mathcal{E}_2(T)$  — произвольная функция  $T$ . Первая запись гарантирует нам полную информацию о зависимости внутренней энергии  $\mathcal{E}(T, V)$  от  $T$ : она оказалась линейной,  $C_V T$ , причем  $C_V$  не зависит от  $V$ . А это значит, что для совмещения этого результата со вторым вариантом для  $\mathcal{E}(T, V)$  мы должны потребовать, чтобы коэффициент перед конструкцией  $\ln V \cdot T$  обратился в нуль, т.е.

$$C_p - (C_V + R) = 0 \quad \text{или} \quad C_p = C_V + R.$$



При этом одновременно получается, что внутренняя энергия  $\mathcal{E}(T, V)$  для идеального газа вообще не зависит от  $V$ , и мы получаем окончательно

$$\mathcal{E}(T, V) = \mathcal{E}(T) = C_V T + \mathcal{E}_0,$$

где  $\mathcal{E}_0$  — константа, не зависящая ни от  $T$ , ни от  $V$  и фактически являющаяся уровнем для начала отсчета энергии системы.

#### 4. Работа $\Delta W$ и количество тепла $\Delta Q$ для простейших процессов

*Изотермический процесс*  $T = \text{const}$  описывается уравнением Бойля—Мариотта

$$pV = RT = \text{const}$$

и на плоскости  $(p-V)$  имеет вид гиперболы  $p = RT/V$  (см. рис. 26). Работа газа при изотермическом расширении в соответствии с математическим дополнением (М-2в) будет равна

$$\begin{aligned} (\Delta W)_T &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \\ &= RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned}$$

Внутренняя энергия, как это мы только что показали, при  $T = \text{const}$  остается постоянной, поэтому

$$(\Delta \mathcal{E})_T = 0.$$

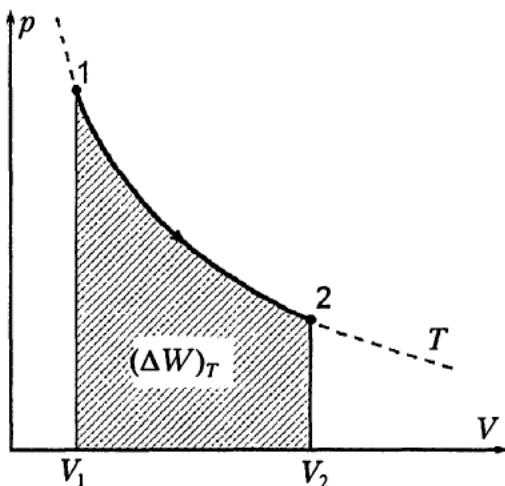


Рис. 26. График изотермического процесса

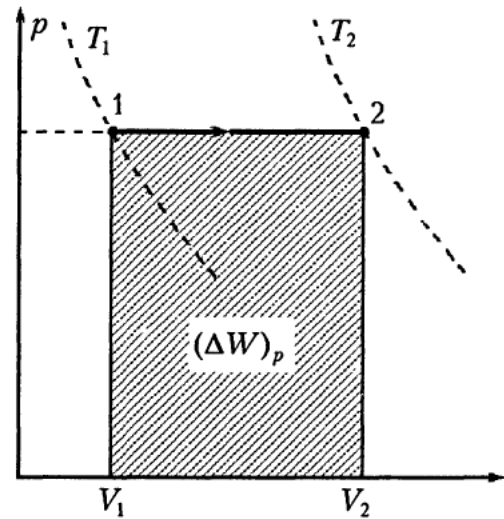


Рис. 27. График изобарического процесса. Пунктиром обозначены изотермы  $T_1 = \text{const}$  и  $T_2 = \text{const}$

Количество тепла, получаемого газом от термостата при переходе  $1 \rightarrow 2$ , определяется с помощью I начала термодинамики:

$$\begin{aligned} (\Delta Q)_T &= (\Delta \mathcal{E} + \Delta W)_T = (\Delta W)_T = \\ &= RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \end{aligned}$$

*Изобарический процесс*  $p = \text{const}$  описывается уравнением Гей-Люссака

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{p} = \text{const}.$$

Для работы газа при его изобарическом расширении имеем

$$\begin{aligned} (\Delta W)_p &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = \\ &= p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1). \end{aligned}$$

Так как внутренняя энергия газа зависит только от температуры,

$$(\Delta \mathcal{E})_p = C_V(T_2 - T_1).$$

Для теплового эффекта изобарического процесса получаем

$$\begin{aligned} (\Delta Q)_p &= (\Delta \mathcal{E})_p + (\Delta W)_p = \\ &= (C_V + R)(T_2 - T_1) = C_p(T_2 - T_1). \end{aligned}$$

(т. е. вновь  $C_p = C_V + R$ ).

*Изохорический процесс*  $V = \text{const}$  соответствует уравнению Шарля

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V} = \text{const}.$$

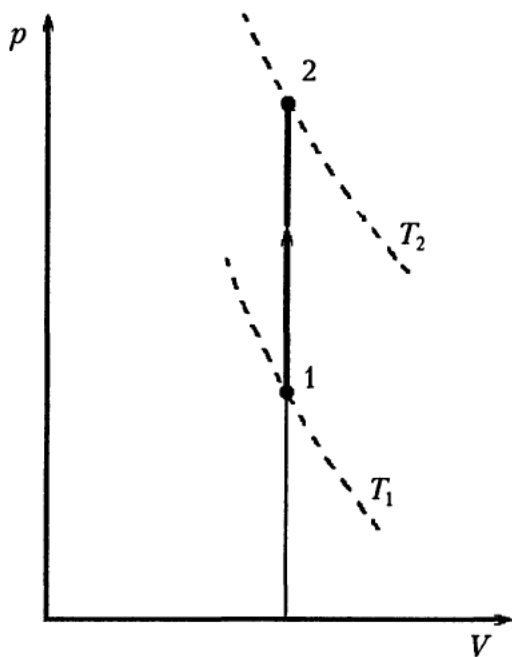


Рис. 28. График изохорического процесса. Пунктиром обозначены изотермы  $T_1 = \text{const}$  и  $T_2 = \text{const}$

Так как в этом случае объем системы не меняется, работа

$$(\Delta W)_V = 0$$

и поэтому

$$(\Delta Q)_V = (\Delta \mathcal{E})_V = C_V(T_2 - T_1).$$

## 5. Адиабатический процесс

Это еще один модельный процесс, который характеризуется условием  $\delta Q = 0$  (отсутствие подвода тепла к системе, как будто и цилиндр, и поршень сделаны из теплонепроницаемого материала). В соответствии с уравнением (1''') (см. § 7)

$$\delta Q = C_V dT + (C_p - C_V) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0.$$

Для идеального газа  $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{T}{V}$ , и мы имеем

$$C_V dT + (C_p - C_V) \frac{T}{V} dV = 0,$$

где изменение температуры  $dT$  и изменение объема  $dV$  связаны условием  $\delta Q = 0$ .

Обозначая

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V},$$

получаем дифференциальное уравнение адиабаты

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{\delta Q=0} = (1 - \gamma) \frac{T}{V},$$

или после разделения переменных  $T$  и  $V$

$$\frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}.$$

С учетом М-2в имеем

$$d(\ln T) = (1 - \gamma) d(\ln V),$$

или

$$\begin{aligned} d[\ln T + (\gamma - 1) \ln V] &= d(\ln T + \ln V^{\gamma-1}) = \\ &= d(\ln TV^{\gamma-1}) = 0, \end{aligned}$$

т. е. величина, стоящая здесь под знаком дифференциала, является константой:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}.$$

Это уравнение адиабаты для идеального газа в переменных  $(T-V)$ . Если из этого уравнения исключить температуру  $T$ , используя уравнение состояния, т. е. положить  $T = pV/R$ , то получим уравнение адиабаты в переменных  $(p-V)$ :

$$pV^\gamma = R \cdot \text{const} = \text{const}'.$$

Так как давление  $p$  теперь меняется в зависимости от объема  $V$  по закону

$$p = \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} = \frac{p_2 V_2^\gamma}{V^\gamma},$$

работа, совершаемая идеальным газом при его адиабатическом расширении (рис. 29) определится интегралом

$$(\Delta W)_{\delta Q=0} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV.$$

Воспользовавшись М-2 (в нашем случае степень  $n = -\gamma$ ) и тем, что  $p_1 V_1^{1-\gamma} = p_2 V_2^{1-\gamma}$ , получаем

$$\begin{aligned} (\Delta W)_{\delta Q=0} &= \frac{1}{1-\gamma} p_1 V_1^\gamma (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \\ &= \frac{1}{1-\gamma} \left( \frac{p_1 V_1^\gamma}{V_2^\gamma} V_2 - p_1 V_1 \right), \end{aligned}$$

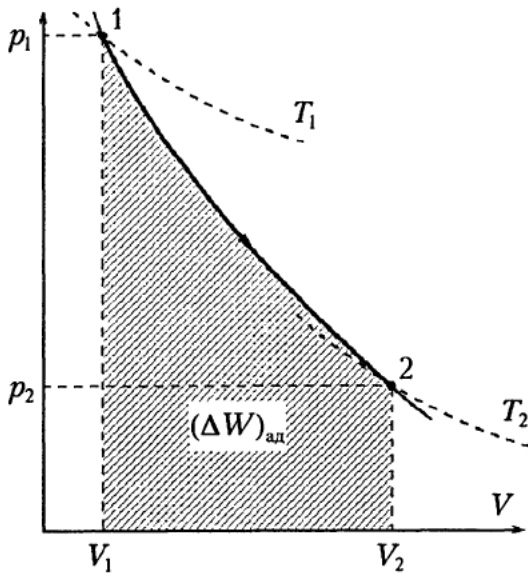


Рис. 29. График адиабатического процесса расширения газа. Пунктиром обозначены изотермы  $T_1 = \text{const}$  и  $T_2 = \text{const}$

откуда окончательно

$$(\Delta W)_{\delta Q=0} = \frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2).$$

Этот ответ можно было получить и не вычисляя интеграла. Действительно, в случае  $\Delta Q = 0$  имеем

$$(\Delta W)_{\delta Q=0} = -\Delta \mathcal{E} = -[\mathcal{E}(T_2) - \mathcal{E}(T_1)] = C_V(T_1 - T_2),$$

что совпадает с только что полученным результатом, так как  $C_p = C_V + R$  и

$$\frac{R}{\gamma-1} = \frac{RC_V}{C_p - C_V} = C_V.$$

Если бы мы не знали заранее, что для идеального газа  $C_p = C_V + R$ , то условие совпадения рассчитанной с помощью интегрирования величины  $(\Delta W)_{\delta Q=0}$  с величиной  $-\Delta \mathcal{E} = C_V(T_1 - T_2)$  послужило бы новым доказательством этого соотношения.

## 6. Политропические процессы

Это процессы, характеризующиеся постоянным значением теплоемкости. Рассмотренные нами выше процессы являются частными случаями политропического

процесса. Итак, пусть

$$\delta Q = C dT, \quad C = \text{const}.$$

Так как для идеального газа, как мы видели  $(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V})_T = 0$ , форма (I'') для первого начала (см. § 7) запишется в виде

$$\delta Q = C dT = C_V dT + p dV.$$

Исключая давление  $p = RT/V$ , получим дифференциальное соотношение, связывающее  $dT$  и  $dV$  вдоль политропы:

$$0 = (C_V - C) dT + R \frac{T}{V} dV,$$

в математическом плане полностью эквивалентное рассмотренному выше дифференциальному уравнению для адиабаты  $\delta Q = 0$ . Имеем

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V - C} \frac{dV}{V} \quad \text{или}$$

$$d \left( \ln T + \frac{R}{C_V - C} \ln V \right) = 0,$$

откуда следует уравнение политропы в  $(T-V)$ -переменных:

$$TV^{\frac{R}{C_V - C}} = \text{const}.$$

Если исключить из этого уравнения температуру  $T = pV/R$  и ввести так называемый показатель политропы

$$\frac{R}{C_V - C} + 1 = \frac{R + C_V - C}{C_V - C} = \frac{C_p - C}{C_V - C} = k,$$

то мы получим уравнение

$$pV^k = \text{const} \quad \text{или} \quad p^{1/k} V = \text{const}.$$

Рассмотрим уже знакомые нам частные случаи, связывающие этот результат с полученным ранее:

$$\left. \begin{array}{l} C = 0, \\ k = \frac{C_p}{C_V} = \gamma, \end{array} \right\} pV^\gamma = \text{const} \text{ — адиабата;}$$

$$\left. \begin{array}{l} C = C_p, \\ k = 0, \end{array} \right\} p = \text{const} \text{ — изобара;}$$

$$\left. \begin{array}{l} C = C_V, \\ \frac{1}{k} = 0, \end{array} \right\} V = \text{const} \text{ — изохора;}$$

$$\left. \begin{array}{l} C \rightarrow \infty, \\ k = 1, \end{array} \right\} pV = \text{const} \text{ — изотерма.}$$

Расчеты величин  $\Delta W$  и  $\Delta Q$  для политропических процессов предоставляются читателю.

Все рассмотренные нами выше процессы являются модельными. В реальных условиях они реализуются лишь приближенно, особенно если это касается не специальных лабораторных установок, а попыток аппроксимировать этими моделями отдельные участки процессов, происходящих в реальных тепловых двигателях, турбинах и т. д. Поэтому расчеты, выполненные с использованием рассмотренных выше процессов, несмотря на их привлекательную простоту, по отношению к реальным инженерным установкам носят лишь оценочный характер.

## 7. Циклические процессы, совершаемые идеальным газом

Если на  $(p-V)$ -диаграмме (или какой-либо другой диаграмме двух или более переменных) процесс, совершаемый системой, изображается замкнутой фигурой, то такой процесс называется циклическим или просто циклом. Пусть этот цикл на  $(p-V)$ -диаграмме имеет вид, представленный на рис. 30, и пусть процесс совершается по часовой стрелке. Если провести к изображающей цикл фигуре две касательные изотермы, то верхняя касательная определит максимальную температуру  $T_1$  системы, совершающей данный

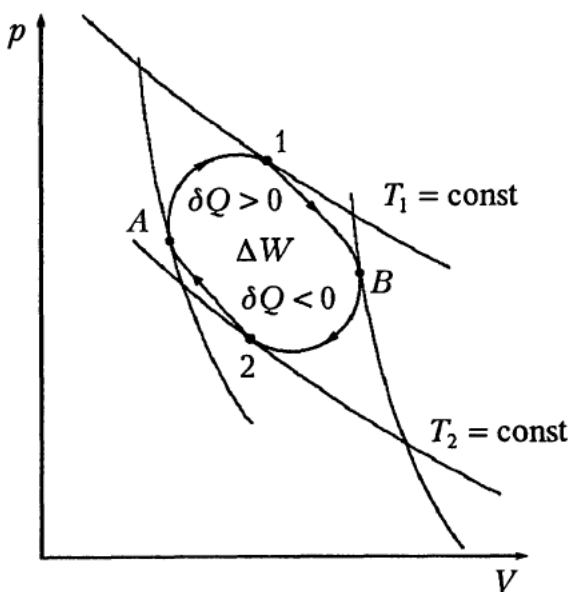


Рис. 30. Произвольный цикл в  $(p-V)$ -координатах и определение участков цикла, на которых система получает или отдает тепло

циклический процесс, а нижняя — ее минимальную температуру  $T_2$ . Если еще зажать данный цикл с двух сторон адиабатами, которые коснутся его в точках  $A$  и  $B$ , то мы можем определить те участки цикла, во время прохождения которых система получает или отдает тепло:

$$\text{на участке } (A-1-B) \quad \delta Q > 0,$$

$$\text{на участке } (B-2-A) \quad \delta Q < 0.$$

Определим количество тепла, полученное системой за цикл извне (полученное от «нагревателя»)

$$Q_1 = \int_{A-1-B} \delta Q$$

и количество тепла (по модулю), отдаваемое системой вовне (отдаваемое «холодильнику»)

$$|Q_2| = \left| \int_{B-2-A} \delta Q \right| = \int_{A-2-B} \delta Q$$

(мы воспользовались здесь отмеченным в математическом дополнении М-1 правилом изменения знака интеграла при обращении пути интегрирования). В соответствии с законом сохранения энергии разность этих величин равна работе, совершаемой системой за один цикл (на рис. 30 величины  $\Delta W$  определены площадью, ограниченной графиком цикла)

$$\Delta W = Q_1 - |Q_2| = \Delta Q$$

(заметим, что ввиду однозначности внутренней энергии как функции термодинамических параметров ее величина за цикл не меняется,  $\Delta \mathcal{E} = 0$ ). Отношение этой величины, называемой часто полезной работой, к полученному системой количеству тепла  $Q_1$ , называют коэффициентом полезного действия (КПД) тепловой машины, работающей в соответствии с данным циклом, или просто КПД цикла,

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{\Delta W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}.$$

Так как величина  $|Q_2|$  никогда не бывает равной нулю, то всегда  $\eta < 1$ .

## 8. Тепловая машина и тепловой насос

Если система работает по циклу указанным выше способом, т.е. забирает от внешних источников количество тепла  $Q_1$ , совершает работу  $\Delta W > 0$  и отдает холодильникам количество тепла  $|Q_2|$ , говорят, что она работает как *тепловая машина*. Заметим теперь, что цикл составлен из квазистатических процессов, поэтому по самому его смыслу он может работать и в обратном направлении (на рис. 30 — против часовой стрелки по пути, последовательно проходящему точки  $A-2-B-1-A$ ). Тогда работа системы  $\Delta W < 0$ , т.е. внешние источники должны совершить над системой работу  $\Delta W_{\text{внеш}}$ , при этом она заберет от холодильников количество тепла  $Q_2 > 0$ , а отдаст нагревателям еще большее количество тепла  $|Q_1| = Q_2 + \Delta W > Q_2$ . Если машина работает в таком режиме, то ее называют *тепловым насосом*, как бы перекачивающим энергию от «холодильников» к «нагревателям» за счет потребления внешней работы. Эффективность работы теплового насоса характеризуют величиной коэффициента преобразования

$$\xi = \frac{Q_2}{\Delta W_{\text{внеш}}} = \frac{Q_2}{|\Delta W|}$$

— отношением передаваемой нагревателю энергии  $Q_2$  к затрачиваемой для этого работе  $\Delta W_{\text{внеш}} = |\Delta W|$ . Учитывая, что КПД цикла, работающего в режиме тепловой машины (когда  $\Delta W > 0$ ),  $\eta = \Delta W/Q_1$ , получаем, опуская знаки модуля,

$$\xi = \frac{Q_2}{\eta Q_1} = \frac{1 - \eta}{\eta} = \frac{1}{\eta} - 1,$$

т.е. чем меньше КПД прямого цикла  $\eta$ , тем эффективнее оказывается работающий по тому же, но обращенному циклу тепловой насос. И если тепловые машины — это идеализация реальных установок типа двигателей внутреннего сгорания, паровых машин, турбин и т.д., совершающих полезную работу за счет сжигания топлива или еще какого-либо

источника тепла, то тепловые насосы — это холодильные установки, которые, потребляя энергию (например, электрическую) охлаждают холодильную камеру, отбирая у нее  $Q_2$  и передавая количество тепла  $Q_1$  окружающей среде. Сразу тут же заметим, что тепловой насос может использоваться и как нагреватель типа электрокамина, печки и т.п., в которых вся потребляемая энергия непосредственно превращается в тепло. Действительно, если мы обогреваем, например, комнату с помощью электрического нагревателя, потребляющего за какое-то время энергию  $\Delta W$ , то выделяемое им тепло

$$Q_{\text{нагр}} = \Delta W.$$

Если же мы воспользуемся тепловым насосом, потребляющим за то же время ту же энергию  $\Delta W$ , но использующим в качестве «холодильника» внешнюю по отношению к нашей комнате среду (воду реки или просто воздух улицы), то выделяемое теперь уже «полезное» тепло

$$Q_1 = \frac{\Delta W}{\eta}$$

будет тем больше затраченной энергии  $\Delta W$ , чем меньше КПД  $\eta$  цикла, по которому работает тепловой насос:

$$\zeta = \frac{Q_1}{\Delta W} = \frac{1}{\eta} > 1.$$

Рассмотрим теперь из большого числа конкретных циклов только два конкретных примера: первый из них имеет явно техническое происхождение, второй же появился в результате теоретического исследования общих проблем термодинамики.

## 9. Цикл Отто

Этот цикл описывает работу четырехтактного двигателя внутреннего сгорания, разработанного немецким инженером Николаусом Отто в 1876 г. Реальная индикаторная ( $p-V$ )-диаграмма такого двигателя со всеми пояснениями изображена на рис. 31, а. Конечно, в реальных условиях нет идеальных адиабат, изохор



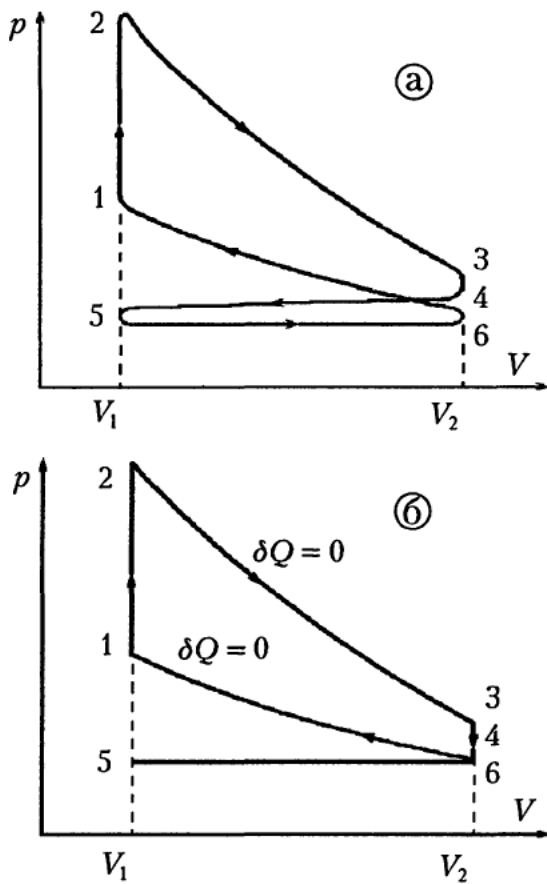


Рис. 31. Реальный цикл работы четырехтактного двигателя (а) и его аппроксимация циклом Отто (б): 1-2 — горение; 2-3 — расширение; 3-4-5 — выхлоп; 5-6 — всасывание; 6-1 — сжатие

и т. д., нет и резких точек поворота. Более того, рабочее тело после участия только в одном цикле выбрасывается в окружающую среду, а вместо него в цилиндр забирается новая порция рабочей смеси, пара и т. п., и процесс начинается снова. Чтобы описать происходящие в двигателе явления и смоделировать индикаторную диаграмму так, чтобы использовать уже знакомые нам частные типы процессов, заметим, что сжатие рабочей смеси (6 → 1) и ее расширение (2 → 3), происходящее после сгорания в ней активных компонент, вполне разумно аппроксимировать адиабатами, так как указанные процессы происходят настолько быстро, что теплообмен газа со стенками цилиндра оказывается относительно небольшим, а процессы сгорания (1 → 2) и сброса давления при открытии выхлопного клапана (3 → 4) — изохорами  $V = V_1 = \text{const}$  и  $V = V_2 = \text{const}$ . Тогда

получится модельный цикл, изображенный на рис. 31, б, теоретический расчет КПД которого не составляет труда. Количество тепла, полученное от нагревателя (сжигание смеси — процесс 1 → 2), равно

$$Q_1 = \Delta Q_{12} = C_V(T_2 - T_1);$$

количество тепла, отданное холодильнику (процесс 3 → 4), равно

$$|Q_2| = |\Delta Q_{34}| = C_V(T_3 - T_4).$$

Так как пары точек 2-3 и 1-4 соединены адиабатами,

$$T_3 = T_2 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{и} \quad T_4 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

В связи с этим для КПД цикла получаем

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_3 - T_4}{T_2 - T_1} = 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}.$$

Если обозначить отношение  $V_2/V_1 = \epsilon$ , которое называется степенью адиабатического сжатия, то КПД цикла Отто запишется так:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{\gamma-1}},$$

и мы получаем, что чем выше у двигателя степень адиабатического сжатия  $\epsilon$ , тем больше его КПД.

## 10. Цикл Карно

В качестве второго примера рассмотрим цикл, предложенный знаменитым французским физиком и инженером Никола Садиком Карно в 1824 г. Он состоит из двух изотерм  $T_1$  и  $T_2$ , пересеченных двумя адиабатами (рис. 32). Газ, находясь в тепловом контакте с термостатом  $T_1$  («нагревателем»), расширяется до положения 2, а затем по адиабате (т. е. не контактируя ни с каким другим источником тепла) опускается до изотермы  $T_2$  (в нашем примере  $T_2 < T_1$ ). Находясь в тепловом контакте со вторым термостатом  $T_2$  («холодильником»), он сжимается до точки 4, а затем по адиабате возвращается в исходную точку 1. Характерно, что в этом модельном цикле система вступает в тепловой контакт только с двумя

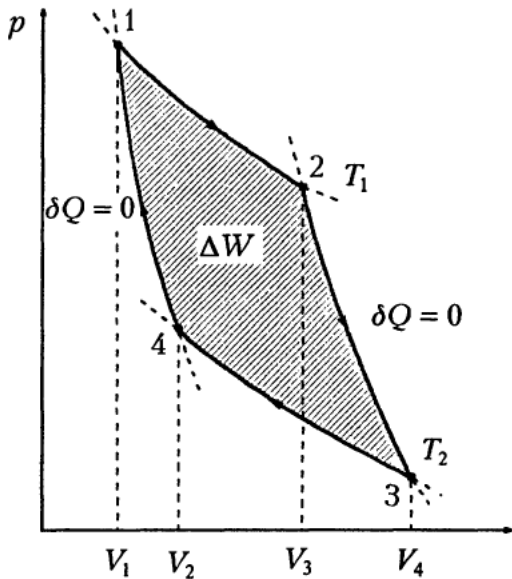


Рис. 32. Цикл Карно для идеального газа

термостатами. Произведем теперь расчет КПД цикла Карно. В соответствии со сделанными ранее заготовками имеем

$$\Delta W_{12} = (\Delta W_{12})_{T_1} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta Q_{12} = Q_1,$$

$$\Delta W_{34} = (\Delta W_{34})_{T_2} = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -|\Delta Q_{34}| = -|Q_2|,$$

$$\Delta Q_{23} = \Delta Q_{41} = 0,$$

$$\Delta W_{23} = \frac{C_V}{C_p - C_V} R(T_1 - T_2) = -\Delta W_{41}.$$

Складывая все выражения для  $\Delta W_{ik}$ , получим полезную работу всего цикла (заштрихованная площадь на рис. 32)

$$\Delta W = R \ln \frac{V_2}{V_1} \left( T_1 - T_2 \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} \right).$$

Так как пары точек 2-3 и 4-1 связаны адиабатами,

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

поэтому  $V_3/V_4 = V_2/V_1$ , и мы получаем после сокращения одинаковых множителей

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{\Delta W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Теоретическое значение этого результата, полученного на примере идеального газа, мы обсудим несколько позже, когда

будем говорить о II начале термодинамики. Сейчас же отметим, что несмотря на искусственность модели, существуют реальные установки, работающие по этому циклу (или по циклу, близкому к циклу Карно), в частности, домашний холодильник работает по обращенному циклу Карно в режиме теплового насоса, отбирающего  $|Q_2|$  от холодильной камеры и отдающий  $|Q_1| = Q_2 + |\Delta W|$  окружающему воздуху, только рабочим телом в нем является не идеальный газ, а двухфазная (газ-жидкость) система, имеющая подходящие значения температуры кипения и давление насыщенного пара (очень удобными для этого оказались фторхлорпроизводные углеводородов, называемые фреонами).

## 11. Расчет механического эквивалента теплоты

Этот расчет можно произвести, используя экспериментальные данные для идеального газа.

При определении внутренней энергии, а также при расчете работы газа при его адиабатическом расширении мы установили, что для моля идеального газа

$$(C_p - C_V)_{\text{моль}} = N_0 k = R_0,$$

где  $R_0$  — универсальная газовая постоянная. Теплоемкости  $C_p$  и  $C_V$  определяются экспериментально с помощью калориметрирования (см. §7). Современные измерения, произведенные при  $T_0 = 273^\circ \text{K}$  ( $t = 0^\circ \text{C}$ ) и атмосферном давлении  $p_0 = 1,033 \text{ кг/см}^2$ , дают величину  $R_0 = 1,986 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$ . С другой стороны, так как внутренняя энергия идеального газа равна  $\mathcal{E} = C_V T + \mathcal{E}_0$ , из I начала

$$\delta Q = d\mathcal{E} + p dV = C_V dT + p dV$$

следует для процесса  $p = \text{const}$

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

т. е. разность теплоемкостей  $C_p - C_V$  определяется работой газа  $\Delta W$  при его расширении, связанном с повышением температуры на один градус. Учитывая, что

экспериментальное значение коэффициента объемного расширения газа равно  $1/273$ , получим

$$(C_p - C_v)_{\text{моль}} = p_0 \left( \frac{\partial V_{\text{моль}}}{\partial T} \right)_p = \frac{p_0 V_0}{273},$$

где  $V_0 = 22,4$  л — объем моля идеального газа при нормальных условиях. Так как в левой части — калории, а в правой — механические единицы, мы имеем возможность непосредственно рассчитать механический эквивалент теплоты. Учитывая, что в технических единицах

$$p_0 = 1,033 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^2,$$

$$V_0 = 22,415 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3,$$

$$R_0 = 1,982 \cdot 10^{-3} \text{ ккал/град} \cdot \text{моль},$$

имеем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta W}{\Delta C} &= p_0 \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / (C_p - C_v) = \frac{p_0 V_0}{T_0 R_0} = \\ &= \frac{1,033 \cdot 10^4 \cdot 22,415 \cdot 10^{-3}}{273,14 \cdot 1,986 \cdot 10^{-3}} \text{ кгм/ккал} \cong \\ &\cong 427 \text{ кгм/ккал}, \end{aligned}$$

или в более употребительных теперь единицах —  $4,185$  Дж/кал.

Предполагается, что именно этим «теоретическим» способом воспользовался Карно (см. § 9) при оценке механического эквивалента теплоты (сделанной им более чем за 10 лет до первой публикации Майера на тему о механическом эквиваленте). Располагая менее точными численными значениями экспериментально измеряемых величин, он получил для механического эквивалента теплоты несколько заниженный результат.

## 12. Барометрическое распределение плотности и давления идеального газа

Запишем уравнение состояния идеального газа в форме

$$p = kTn,$$

где  $n = 1/v = N/V$  — плотность числа частиц,  $k = R/N$  — постоянная Больцма-

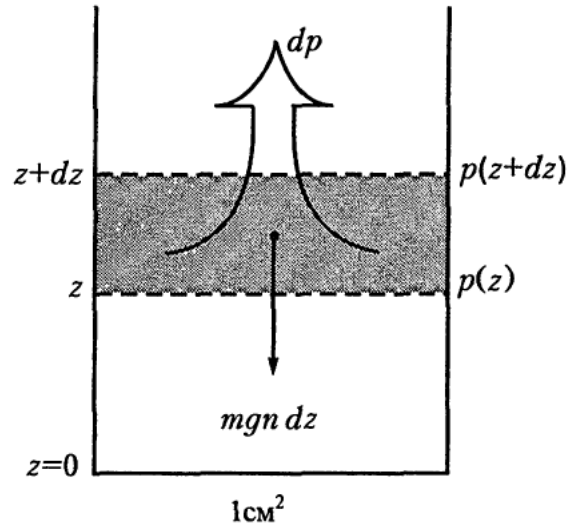


Рис. 33. Столбик идеального газа в поле силы тяжести

на. Пусть этот газ находится в вертикальном цилиндре, помещенном в однородное поле силы тяжести. Пусть для простоты площадь сечения этого цилиндра равна  $1 \text{ см}^2$  (рис. 33). Такой столбик газа может служить моделью для неподвижного участка земной атмосферы. Предположим, что этот участок так долго находился «в покое», что в нем всюду установилась одинаковая температура (изотермическая модель атмосферы). Чтобы определить, как меняется с высотой  $z$  давление  $p(z)$  и плотность  $n(z)$  газа, рассмотрим небольшой его слой на высоте  $z$ , имеющий толщину  $dz$  и площадь основания  $1 \text{ см}^2$ . Вес этого слоя ( $m$  — масса молекулы газа), равный  $mgn(z) \cdot 1 \cdot dz$ , в покоящемся столбике газа должен быть скомпенсирован разностью давлений на его верхнее и нижнее основания (площадь каждого —  $1 \text{ см}^2$ , и давление равно силе),

$$p(z + dz) - p(z) \equiv dp = -mgn dz.$$

Но так как у нас  $T = \text{const}$ , в соответствии с уравнением состояния

$$dp = kTdn,$$

поэтому, исключив  $dp$  из этих двух соотношений, мы получаем дифференциальное уравнение (см. М-2в) для плотности  $n(z)$  как функции высоты  $z$ :

$$\begin{aligned} \frac{dn}{n} &= -\frac{mg}{kT} dz, \quad \text{или} \\ d(\ln n(z)) &= d\left(-\frac{mgz}{kT}\right), \end{aligned}$$

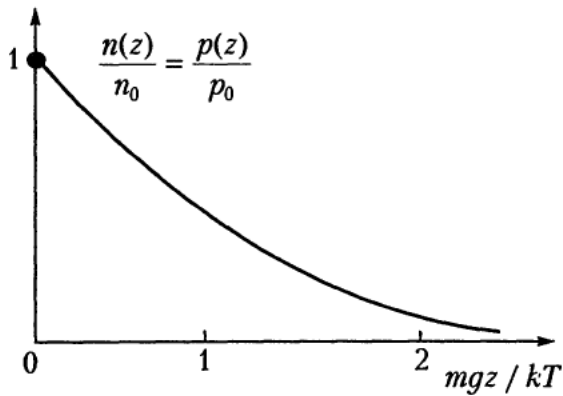


Рис. 34. График барометрического распределения давления и плотности газа в изотермической атмосфере

откуда, полагая, что на высоте  $z = 0$  («на уровне моря») плотность газа равна  $n_0$  (давление  $p_0 = kTn_0$ ), получаем

$$\ln n(z) - \ln n_0 = \ln \frac{n(z)}{n_0} = -\frac{mgz}{kT},$$

или окончательно

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/kT}.$$

Эта так называемая *барометрическая формула* была впервые установлена в 1821 г. французским астрономом и физиком Пьером Лапласом.

### 13. Три несложные задачи

1. *Определить, как изменится средняя энергия  $\mathcal{E} - \mathcal{E}_0$  теплового движения молекул воздуха, заполняющего комнату с заданным объемом  $V$ , если в ней затопили печку и температура повысилась от значения  $T_1$  до  $T_2$ . Воздух считать идеальным газом.*

Так как в комнате давление воздуха  $p$  все время постоянно и равно его давлению за окном, в процессе нагревания комнаты часть содержащегося в ней газа, расширяясь, выходит через щели или печную трубу на улицу. Для идеального газа, подчиняющегося уравнению состояния

$$pV = kT,$$

где  $N$  — число частиц, находящихся в объеме  $V$ , в случае  $p = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  имеем

$$N_1 T_1 = N_2 T_2, \quad N_2 = N_1 \frac{T_1}{T_2},$$

поэтому для изменения внутренней энергии газа, находящегося в комнате (мы полагаем  $\mathcal{E}_0 = 0$ ) получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 &= N_2 c_V k T_2 - N_1 c_V k T_1 = \\ &= c_V k (N_2 T_2 - N_1 T_1) = 0. \end{aligned}$$

Забавным в этом результате представляется то, что, передавая воздуху комнаты от печки отличное от нуля количество тепла  $\Delta Q$ , мы, не изменяя средней энергии теплового движения находящихся в комнате его молекул, в буквальном смысле «отапливаем улицу».

Расчет переданного от печки воздуху количества тепла  $\Delta Q$  достаточно прост. Так как число частиц газа, находящегося в комнате, переменено и определяется формулой

$$N = \frac{pV}{kT},$$

можем записать

$$\delta Q = N c_p dT = \frac{pV c_p}{k} \frac{dT}{T} = \frac{pV c_p}{k} d(\ln T)$$

(мы воспользовались формулой, приведенной в математическом дополнении 2 к настоящему параграфу), откуда

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} \delta Q = \frac{pV c_p}{k} \ln \frac{T_2}{T_1},$$

где  $c_p = c_V + k$  — удельная теплоемкость (в расчете на частицу системы) при постоянном давлении.

2. *Для поддержания в комнате температуры  $t_1 = +17^\circ\text{C}$  при морозе за окном  $t_2 = -12^\circ\text{C}$  используется электрический камин, потребляющий энергию  $W_0$  в секунду. Сколько электроэнергии можно сэкономить, если вместо этого нагревательного агрегата использовать тепловой насос?*

Если в качестве теплового насоса использовать обращенный цикл Карно (см. п. 10), то «перекачиваемое» им с улицы в комнату количество тепла  $Q_1$  при совершаемой над ним внешними силами (в данном случае мотором, питающимся от сети) работе  $\Delta W$  определяется соотношением

$$\zeta = \frac{Q_1}{\Delta W} = \frac{1}{\eta} = 10,$$

так как КПД прямого цикла Карно  $\eta$  при заданных температурных уровнях  $t_1$  и  $t_2$  ( $T_1 - T_2 = t_1 - t_2 = 29\text{К}$ ;  $T_1 = 273 + 17 = 290\text{К}$ ) равен

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_1} = \frac{1}{10}.$$

Таким образом, для получения прежнего отопительного эффекта  $Q_1 = W_0$  требуется в 10 раз меньшая затрата электроэнергии по сравнению с вариантом ее прямого превращения в тепло,  $\Delta W = W_0/10$ .

Заметим, что в соответствии с теоремой Карно о максимальном КПД (см. § 10, п. б) ситуация представляется еще более выигрышной, так как КПД реальных машин  $\tilde{\eta}$ , работающих в данном заданном интервале температур, всегда меньше КПД цикла Карно,  $\tilde{\eta} < \eta$ , а поэтому реальное значение коэффициента обогрева будет всегда больше минимального своего значения  $1/\eta$ ,  $\tilde{\zeta} = 1/\tilde{\eta} > \zeta$  (т. е. в нашем случае 10-кратный выигрыш электроэнергии — это лишь оценка этого выигрыша снизу, т. е.  $Q_1 > 10 \Delta W$ ).

**3. Вертикально поставленная труба, закрытая снизу и имеющая высоту  $h$ , заполняется водой и сверху по ее поверхности плотно закрывается так, что между крышкой и водой не остается никаких газовых пузырей. Полагая, что давление воды в области ее верхней границы совпадает с атмосферным  $p_0$  и что вода является несжимаемой жидкостью, определить, как изменится давление воды на дно сосуда, если единственный случайно прилипший к доньшку пузырек воздуха оторвется от него и всплывет вверх.**

Так как объем закрытой трубы не изменяется в процессе всплывания пузырька и так как вода несжимаема, объем пузырька воздуха тоже будет постоянным. А это значит, что в соответствии с уравнением состояния  $pV = RT$  давление газа в нем  $p$  будет вне зависимости от расположения пузырька все время сохраняться равным первоначальному значению давления на дно сосуда, превышающему атмосферное  $p_0$  на величину гидростатического давления  $\rho gh$ ,

$$p_1 = p_0 + \rho gh.$$

Когда этот пузырек всплывает вверх, давление во всех точках трубы увеличивается на  $\rho gh$ , а на уровне дна сосуда оно будет соответственно равно

$$p_2 = p_0 + 2\rho gh.$$

Курьезность полученного результата вызвала естественные сомнения, в связи с чем в 30-е годы в одной технической лаборатории возникло желание экспериментально его подтвердить (или опровергнуть). В качестве цилиндра была использована водопроводная труба, в которую были встроены датчики манометров, снабженная соответствующими запорами (просто кранами) и примитивным устройством для освобождения воздушного пузырька. К всеобщему удовольствию результат в основном подтвердился. Несколько меньшее, чем  $\rho gh$ , изменение давления в трубе было связано с неабсолютной несжимаемостью воды и с неабсолютной недеформируемостью стенок трубы.

### 1. Формулировки Карно и Клаузиуса

В отличие от I начала термодинамики вторая ее основная аксиома, называемая II началом, не является всеобщим законом природы: это утверждение справедливо только по отношению к термодинамическим системам. Напомним, что, как было отмечено в §4, п.4, именно подчиненность термодинамических систем основным аксиомам макроскопической теории, в число которых обязательно входит и II начало, является необходимым их признаком. Нетермодинамические системы, которых вокруг нас достаточно много, этому началу термодинамики не удовлетворяют.

Утверждение, которое со второй половины XIX века называется II началом, было впервые сформулировано замечательным французским ученым Никола Садом Карно. Единственная опубликованная им работа вышла в 1824 году и называлась «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (термин «движущая сила» использовался вплоть до середины XIX века вместо употребляемого теперь термина «энергия»). Эта работа содержала формулировку II начала термодинамики в виде утверждения, которое теперь называется теоремой Карно. Невольно обескураживает тот факт, что открытие II начала произошло почти на 20 лет раньше официального появления и общего признания фундаментального закона природы — закона сохранения энергии, который мы называем I началом термодинамики, и на 40 лет раньше появления современной его формулировки, принадлежащей знаменитому немецкому физическому Рудольфу Клаузиусу. Несколько позже мы скажем

несколько слов о всех этих исторических обстоятельствах, а сейчас обратимся непосредственно к предмету обсуждения.

В §8 мы показали, что КПД цикла, совершаемого идеальным газом  $pV = RT$ , состоящим из двух изотерм  $T_1 = pV/R = \text{const}$  и  $T_2 = pV/R = \text{const}$ , пересеченных двумя адиабатами  $pV^\gamma = C_1$  и  $pV^\gamma = C_2$ , где  $C_1$  и  $C_2$  — константы (см. рис. 32), равен

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \end{aligned}$$

Получив эту формулу для частного случая идеального газа, Карно предположил, что этот результат справедлив и для любых термодинамических систем, именно, что КПД цикла Карно совершенно не зависит от особенностей той системы, которая совершает этот цикл, а определяется только значениями температур нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$  в соответствии с приведенной выше формулой (это утверждение и называют теоремой Карно). Можно придать сформулированному закону иную форму, в частности, освободить его от использования модельного цикла из двух изотерм и двух адиабат, но его невозможно доказать или вывести, используя введенные нами ранее общие положения, поэтому теорема Карно является не «теоремой», а аксиомой, т.е. утверждением, принимаемым без доказательства, которое стали потом (уже после открытия I начала) называть II началом термодинамики.

Прежде чем привести примеры того, как работает теорема Карно при решении конкретных задач, придадим II началу такую форму, которая не опирается



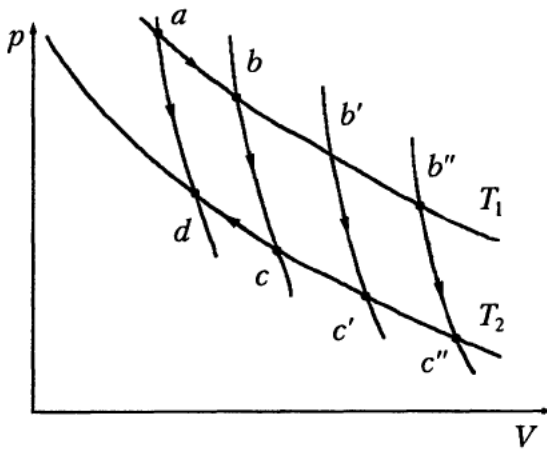


Рис. 35. Серия циклов Карно с одинаковыми КПД и отношением количеств тепла  $Q_1/|Q_2|$

на использование модельного цикла Карно. В математическом отношении наши рассуждения будут не вполне строгими (для полной «строгости» нам не хватает математической подготовки).

Рассмотрим две изотермы  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 35) и целый ряд пересекающих их адиабат, выбирая любые пары из которых, мы получим набор циклов Карно, работающих в одном и том же диапазоне температур. Вместо набора циклов проще рассмотреть как бы один из них ( $abcd$ ), в котором замыкающая адиабата ( $bc$ ) может произвольно двигаться, занимая положения ( $b'c'$ ), ( $b''c''$ ) и т. д. В соответствии с теоремой Карно для любого из этих циклов количество тепла, отдаваемое холодильнику  $|Q_2| = |\Delta Q_{cd}| = \Delta Q_{dc}$ , отнесенное к количеству тепла  $Q_1 = \Delta Q_{ab}$ , полученному от нагревателя, равно отношению температур холодильника  $T_2$  к температуре нагревателя  $T_1$ ,

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{\Delta Q_{dc}}{\Delta Q_{ab}} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Если мы будем двигать правую адиабату, т. е. сдвигать точки ( $bc$ ) в другие положения, то отношение количеств тепла останется неизменным и равным  $T_2/T_1$ , хотя сами величины  $\Delta Q_{dc}$  и  $\Delta Q_{ab}$  будут меняться. Такую ситуацию можно объяснить, если положить, что количество тепла, получаемое системой при изотермическом ее расширении, пропорционально величине фиксированной температуры, умноженной на изменение некоторой

величины  $\Delta S_{dc} = S_c - S_d$  для изотермы  $T_2$  и  $\Delta S_{ab} = S_b - S_a$  для изотермы  $T_1$ , зависящее от выбора пары адиабат ( $ad$ ) и ( $bc$ ), т. е.

$$\Delta Q_{dc} = T_2(S_c - S_d) \text{ и } \Delta Q_{ab} = T_1(S_b - S_a),$$

причем изменения этих величин при переходе от адиабаты ( $ad$ ) к адиабате ( $bc$ ) одинаковы при любом выборе последней (только в этом случае величины  $\Delta S_{dc}$  и  $\Delta S_{ab}$  сокращаются и мы получим независящий от выбора пары адиабат результат  $|Q_2|/Q_1 = T_2/T_1$ ). А это, в свою очередь, возможно, если  $S_a = S_d$  и  $S_b = S_c$ , т. е. вдоль каждой из адиабат ( $ad$ ), ( $bc$ ) и т. д. сохраняется некоторая величина  $S$  (имеющая свое значение для каждой из адиабат). Если ориентироваться на идеальный газ, рассмотренный нами в § 8, то этот вывод не нов: мы получили, что вдоль адиабаты сохраняется величина  $pV^\gamma$  и любая функция от этой величины  $S(pV^\gamma)$  (или сохраняется величина  $TV^{\gamma-1}$  и любая от нее функция  $S(TV^{\gamma-1})$ ).

Таким образом, основываясь на теореме Карно, мы приходим к выводу, что для любого изотермического процесса  $T = \text{const}$  тепловой эффект  $\Delta Q_{12}$ , связанный с переходом системы из точки 1 в точку 2, расположенную на той же изотерме (см. рис. 26), можно выразить как

$$\Delta Q_{12} = T(S_2 - S_1) = T \Delta S_{12}.$$

Если теперь выбрать в качестве координат не давление и объем, как на рис. 35, а температуру  $T$  и величину  $S$ , сохраняющуюся вдоль адиабаты, то цикл Карно

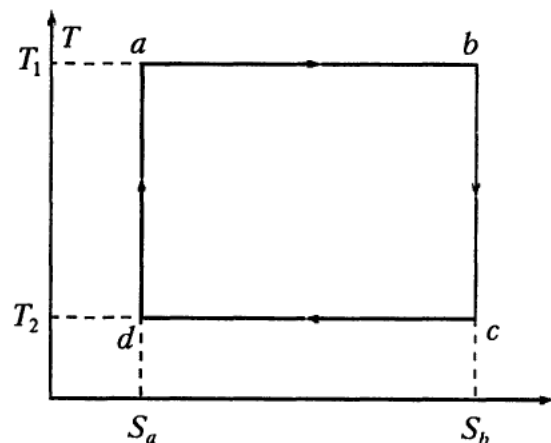


Рис. 36. Цикл Карно в переменных ( $T-S$ )

для любой системы, совершающей этот циклический процесс, будет иметь вид прямоугольника (рис. 36) с горизонтальными изотермами и вертикальными адиабатами. Количества тепла  $Q_1$  и  $|Q_2|$  на этой диаграмме изобразятся площадями прямоугольников

$$Q_1 = T_1(S_b - S_a), \quad |Q_2| = T_2(S_b - S_a),$$

а теорема Карно окажется прямым следствием написанных соотношений: при любой величине  $\Delta S = S_b - S_a$

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 \Delta S - T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Результат  $\Delta Q = T \Delta S$ , полученный нами для изотермического процесса, несложно обобщить и на другие процессы, если рассмотреть не конечную величину  $\Delta Q$ , а бесконечно малое количество тепла  $\delta Q$  и соответственно две бесконечно близкие адиабаты  $S_1 = \text{const}$  и  $S_2 = \text{const}$ , такие, что величина  $S_2 - S_1 = dS$  тоже бесконечно мала. Тогда, естественно,

$$\delta Q = T dS,$$

и эта величина представлена на рис. 37 площадью заштрихованного бесконечно узкого прямоугольника.

Предположим теперь, что процесс перехода  $1 \rightarrow 2$  не изотермический. Тогда площадь столбика с уже наклонной верхней частью будет отличаться от заштрихованной на величину площади маленького

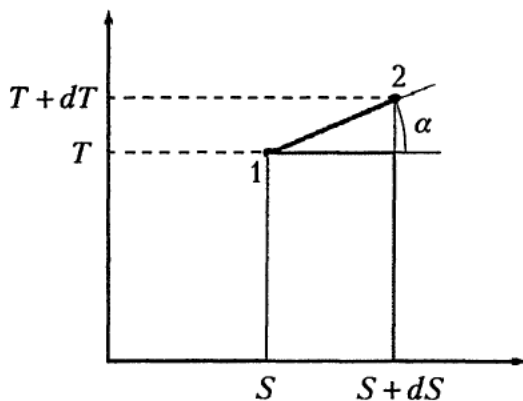


Рис. 37. Тепловой эффект при неизотермическом переходе  $1 \rightarrow 2$ , связанном с бесконечно малым квазистатическим изменением параметров системы

прямоугольного треугольника с катетами  $dS$  и  $dT$ :

$$\delta'Q = \frac{1}{2} dS dT.$$

Но величины  $dS$  и  $dT$ , являясь бесконечно малыми, пропорциональны друг другу:

$$dT = \text{tg } \alpha dS = \left( \frac{dT}{dS} \right)_\alpha dS,$$

поэтому величина

$$\delta'Q = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_\alpha (dS)^2 \sim (dS)^2$$

является величиной второго порядка малости по отношению к  $\delta Q$ , и ею необходимо пренебречь, сохранив только основное линейное соотношение между бесконечно малыми величинами  $\delta Q$  и  $dS$ . Тем самым мы показали, что формула

$$\delta Q = T dS, \tag{II}$$

написанная для бесконечно малых величин одного порядка, имеет место для любого (но квазистатического) перехода системы из состояния 1 в близлежащее состояние 2. Температура  $T$  в этой формуле может соответствовать температуре состояния 1, или 2, или какому-либо промежуточному значению — это все равно, так как различия, связанные с выбором этих вариантов, будут иметь второй порядок малости (т.е. пропорциональны  $(dS)^2$ ) и опускаются в любом линейном дифференциальном соотношении, в том числе и в нашем соотношении (II). Мы получили формулу (II) из теоремы Карно лишь на качественном математическом уровне. Строгий вывод, конечно, существует, но он сложнее. Обратный же переход от (II) к частному случаю цикла Карно предельно прост: в соответствии с рис. 34  $Q_1 = \Delta Q_{ab} = T_1(S_b - S_a)$ ,  $\Delta Q_{bc} = 0$ ,  $\Delta Q_{cd} = T_2(S_a - S_b) = -T_2(S_b - S_a) = -Q_2$ ,  $\Delta Q_{da} = 0$ , откуда сразу следует результат Карно для КПД цикла из двух изотерм и двух адиабат.

Соотношение (II) представляет формулировку II начала термодинамики, предложенную Рудольфом Клаузиусом в 1865 году. Величину  $S$  он назвал

энтропией, подобрав это слово, как он сам впоследствии признавался, из соображений созвучности со словом «энергия» (греческое слово «тропе» означает изменение, превращение и даже поворот, но у нас в квазистатической теории ничего не «поворачивается», так что особого смыслового значения греческий корень в термине «энтропия» не имеет).

С учетом II начала в формулировке Клаузтуса (II) мы теперь можем записать I начало (см. §7) в форме (см. (I'))

$$\delta Q = T dS = d\mathcal{E} + p dV \quad (II')$$

или, с учетом того, что теплоемкость  $C_V = (\partial\mathcal{E}/\partial T)_V$ ,

$$\delta Q = T dS = C_V dT + \left[ \left( \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad (II'')$$

К сожалению, ввиду ограниченности наших математических возможностей (мы уже и так превысили стандартную «норму» математики) мы не будем далее исследовать дифференциальную форму (II') или (II''). Сделаем по отношению к последней только одно, но существенное замечание: так как энтропия  $S$  определяется в виде дифференциальной формы

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial\mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] dV, \quad (II''')$$

которую можно превратить в систему дифференциальных уравнений (см. математическое дополнение в §7 и М-3 в §8), однозначный ответ для самой функции  $S$  мы можем получить, если зададим дополнительное условие. Это условие было сформулировано немецким физиком Вальтером Нернстом в 1906 году и в более современной форме — выдающимся немецким ученым рубежа XX века Максом Планком в 1910 году в виде так называемого III начала термодинамики: при выключении температуры  $T \rightarrow 0$  энтропия системы также стремится к нулю,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) \rightarrow 0. \quad (III)$$

Как показывают математики, решение дифференциальных уравнений для энтропии, вытекающих из дифференциального

выражения I и II начал термодинамики (например, в форме (II''')), при учете условия (III) оказывается полностью определенным и единственным.

Идеи Карно не были оценены современниками (они просто к этому не были подготовлены, несмотря на то, что «век паровой машины» начался за 50 лет до теоретических разработок Карно): работы 1824 года просто не заметили. Десять лет спустя (Карно уже не было в живых) ее «нашел» уже известный нам по §8 Клапейрон и в своей работе, в которой он с помощью теорем Карно исследовал особенности фазовых переходов (мы тоже обсудим эту проблему, но несколько позже), подробно прокомментировал ее, и эту громадную его заслугу перед мировой наукой (помимо, конечно, всего остального) нельзя не отметить.

Стоит остановиться хотя бы вкратце на феномене Карно как исторической личности. Его отец Лазар Никола Карно, известный инженер и математик, был и выдающимся политическим деятелем. Организатор вооруженных сил Республики, пэр Франции, один из директоров в период Директории свое неприятие Бонапарта выразил отходом от политики (несмотря на выгодные предложения), в период реставрации эмигрировал в Магдебург. Своего сына Никола Леонара Сади (третье имя дано в честь персидского поэта XIII века Мослеходдина Саади) шестнадцати лет отдал в Парижскую Политехническую школу, после окончания которой в 1814 году Никола стал военным инженером. Работа над «Размышлениями» относится к периоду его пребывания у отца в Магдебурге, и не исключено, что именно отец как математик и широко образованный физик стимулировал научные изыскания сына. После возвращения в Париж вновь начинается военная служба, которую Никола Карно оставляет в 1827 году с целью посвятить себя полностью научной работе. Ничего кроме работы 1824 года не опубликовав, он умирает от холеры в 1832 году. Все его бумаги и личные вещи сжигаются. Единственное, что сохранилось, —

это записная книжка, которая хранилась у младшего брата Лазара Ипполита Карно, естественно, не подозревавшего об ее истинной ценности. Уже после того, как работа 1824 года получила признание, Ипполит Карно в 1878 году частично опубликовал записи брата, и тут выяснились совершенно поразительные вещи.

Прежде всего оказалось, что Никола Сади Карно в своих исследованиях опирался на I начало. Точность и современность его формулировки закона сохранения энергии (в старой терминологии «движущей силы») настолько впечатляет, что ее стоит привести, сохранив некоторую словесную архаичность: «Тепло есть не что иное, как движущая сила или, вернее, движение, изменившее свой вид; это движение частиц тел; повсюду, где происходит уничтожение движущей силы, возникает одновременно теплота в количестве, точно пропорциональном количеству исчезнувшей движущей силы. Таким образом, можно высказать общее положение: движущая сила существует в природе в неизменном количестве, она, собственно говоря, никогда не создается, никогда не уничтожается; в действительности она меняет форму, т. е. вызывает то один род движения, то другой, но никогда не исчезает. По некоторым представлениям, которые у меня сложились относительно теории тепла, создание единицы движущей силы требует затраты 2,7 единиц тепла». В современных единицах полученное Карно значение механического эквивалента тепла составляет 370 кгм/ккал, что даже точнее полученного в 1842 году Р. Майером в результате экспериментов значение 365 кгм/ккал. Не очень ясно, каким образом Карно пришел к этому числу, возможно, что он использовал известные уже данные по теплоемкостям  $C_p$  и  $C_v$  для газов (подобный расчет мы уже произвели в конце § 8). Отпадают не только прижившиеся в некоторых руководствах обвинения в приверженности Карно концепции теплорода (что соответствовало его уровню 1824 года), но как-то колеблется первенство ведущих физиков второй половины XIX века, утверждав-

ших в своих исследованиях кинетические представления о природе тепла.

Публикация всех материалов записной книжки Карно, предпринятая Парижской академией уже в середине XX века, и их смысловая расшифровка привели к новым открытиям. Оказалось, что Карно четко представлял, что для описания тепловых явлений помимо традиционно используемого количества тепла необходима еще и другая величина, обладающая свойством однозначности (которую мы теперь называем энтропией), но не склонный к словотворчеству, он использовал для обозначения количества тепла и энтропии слова «chaleur» и «calorique» (в русском переводе означающие «жар» и «тепло» — от латинского слова «calor»), что он знал, что такое абсолютная температура (это понятие появилось лишь в 1841 г. в трудах Томсона) и т. д. и т. п. Обнаружение всех этих идей, которые буквально в муках рождались трудами многих ведущих ученых на протяжении нескольких десятилетий, поражают до сих пор. Конечно, непосредственной роли в утверждении всех основных представлений термодинамики эти записки не сыграли, но все же, не будь эпидемии, проживи Карно еще хотя бы два года, и события в научном мире могли бы повернуться по-другому. К сожалению, человеческая история не подвержена повторным экспериментам, и нам не дано знать, что мы по-настоящему потеряли, более того, она полна примеров поразительных взлетов гениев, их бессмысленной гибели, непризнания при жизни и всего того, что последующие поколения с такой охотой окружают мученическим ореолом.

## 2. Исторические формулировки II начала

Сделаем теперь краткий обзор формулировок II начала, которые предшествовали формулировке Клаузиуса 1865 года и стали в некотором смысле «историческими». Их словесная форма и откровенная наглядность подкупают, но эта литературная

форма требует определенных пояснений и математической конкретизации, без которых их просто невозможно привести к рабочей форме (II).

Первая группа таких «литературных» выражений II начала восходит к формулировке Вильяма Томсона (лорда Кельвина) 1851 года: *невозможно построить периодически действующую машину, которая совершала бы работу за счет охлаждения некоторого источника тепла*. Таким образом, в нашем распоряжении оказывается только один термостат, с которым рассматриваемая система может находиться в тепловом контакте, совершая переход  $1 \rightarrow 2$ , как это показано на рис. 38. Чтобы получился цикл ненулевой площади (т.е. чтобы система действительно работала и  $\Delta W \neq 0$ ), из состояния 2 надо вернуться в состояние 1 уже не по изотерме  $T$ . Но так как с другими системами по условию наша система в тепловой контакт не вступает, эта замыкающая цикл линия может быть только адиабатой, вдоль которой  $\delta Q = 0$ . Если подобное устройство можно было бы осуществить в каком-либо частном случае, то мы получили бы машину, которая работала бы на нас, черпая энергию из одного термостата, например «выкачивала» бы энергию из Тихого океана. Подобный двигатель получил название вечного двигателя второго рода. Формулировка Томсона запрещает его существование (как I начало термодинамики запрещает вечные двигатели первого рода, черпающие энергию вообще

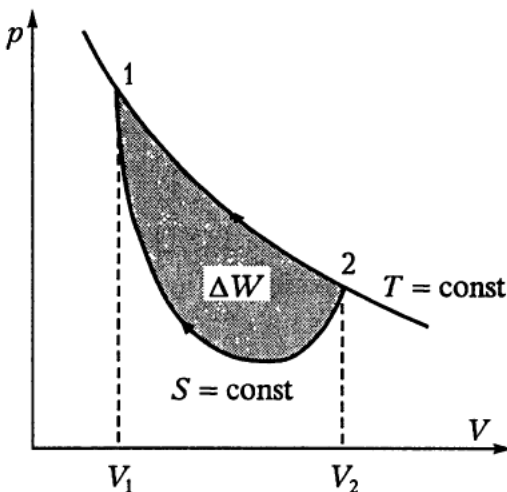


Рис. 38. Цикл вечного двигателя второго рода

ниоткуда). Так как подобных двигателей никто никогда не создавал и не наблюдал, формулировка Томсона приобретает характер обобщения экспериментальных данных. С точки же зрения формулировки Клаузиуса 1865 года она является ее непосредственным следствием: энтропия, сохраняющаяся вдоль линий  $\delta Q = 0$  (так как  $\delta Q = T dS$ , условие  $\delta Q = 0$  соответствует процессу, вдоль которого  $dS = 0$ , т.е.  $S = \text{const}$ ), как однозначная функция термодинамического состояния не может дважды пересечь одну и ту же изотерму, иначе было бы

$$\begin{aligned} \Delta Q_{12} &= T \Delta S_{12} = \\ &= T[S(T, V_2) - S(T, V_1)] = 0, \end{aligned}$$

что в случае  $T \neq 0$  невозможно, так как  $\Delta Q_{12} \neq 0$  при изотермическом расширении. Это свойство изотерм и адиабат пересекаться только по одному разу позволило нам использовать их в качестве координатной сетки при построении диаграмм в  $(T-S)$ -переменных (см. рис. 34). Обратное построение — от Томсона к Клаузиусу (II) сложнее и требует математической техники, поэтому мы приводить его не будем.

Вторая группа словесных формулировок II начала связана с использованием уже двух термостатов: *тепло не может само по себе перейти от тела менее нагретого к более нагретому* (Клаузиус, 1850 г.). Выражение «само по себе» весьма туманно и сразу же потребовало разъяснения, которое и было сделано Томсоном: *невозможно перевести тепло от более холодного тела к более нагретому без компенсации*, т.е. не изменив при этом самой системы и окружающих ее тел. Как и в рассмотренном ранее случае, данная формулировка II начала также представляется как результат обобщения огромного числа наблюдений над термодинамическими системами: никто и никогда не наблюдал указанного в этих формулировках явления (в отличие от обратных, которые реализуются повсеместно).

Итак, теперь мы имеем два термостата, и, следовательно, квазистатический процесс, совершаемый рабочим телом



(например, газом) включает только две изотермы  $T_1 = \text{const}$  и  $T_2 = \text{const}$  (для определенности  $T_1 > T_2$ ). Чтобы превратить эти две изотермы в замкнутый цикл, а это необходимо, чтобы совпадали начальные и конечные состояния рабо-

чего тела, как это предусмотрено формулировкой Томсона («не изменив при этом состояния системы...»), мы должны замкнуть их двумя адиабатами (кроме указанных двух термостатов в системе по условию нет других источников или потребителей тепла, а это значит, что вдоль замыкающих изотермы линий  $\delta Q = 0$ ). Получается цикл Карно. На рис. 39, а изображен цикл, по которому работает тепловая машина: тепло  $Q_1$  забирается у термостата-нагревателя  $T_1$ , тепло  $|Q_2|$  отдается термостату-холодильнику  $T_2$ , при этом совершается работа  $\Delta W = Q_1 - |Q_2| > 0$ , т.е. несмотря на то, что сама система за цикл не меняется, произведенная ею работа  $\Delta W$  заставляет изменяться окружающие нашу систему тела. На рис. 39, б изображен цикл теплового насоса, передающего тепло от менее нагретого тела к более нагретому: тепло  $Q_2$  берется у холодильника, а нагревателю отдается  $|Q_1|$  ( $|Q_1| > Q_2$ ), но при этом внешние тела совершают над системой работу  $\Delta W_{\text{внеш}} = -\Delta W > 0$  и поэтому изменяются сами. Для того чтобы эта перекачка тепла от  $T_2$  к  $T_1$  происходила «без компенсации», необходимо, чтобы работа за цикл  $\Delta W = 0$ , а это возможно (см. рис. 39, в) только в том случае, если замыкающие адиабаты пересекутся так, что общая площадь цикла на  $(p-V)$ -диаграмме, равная величине работы цикла  $\Delta W$ , оказалась бы равной нулю, т.е.  $\Delta W = \Delta W' + \Delta W'' + \Delta W''' = 0$ .

Если бы в природе существовало хотя бы одно устройство, работающее в соответствии с циклом рис. 39, в, т.е. устройство, «задаром» перекачивающее тепловую энергию, как тепловой насос, то мы могли бы между теми же термостатами  $T_1$  и  $T_2$  включить тепловую машину нормального типа (рис. 37, а), которая, «перекачивая» то же количество тепла обратно в холодильник, совершала бы работу  $\Delta W > 0$ . Сочетание этих двух устройств, не изменяющих при совместной работе состояний термостатов и «задаром» совершающих положительную работу, представляло бы уже вечный двигатель I рода, запрещенный I началом

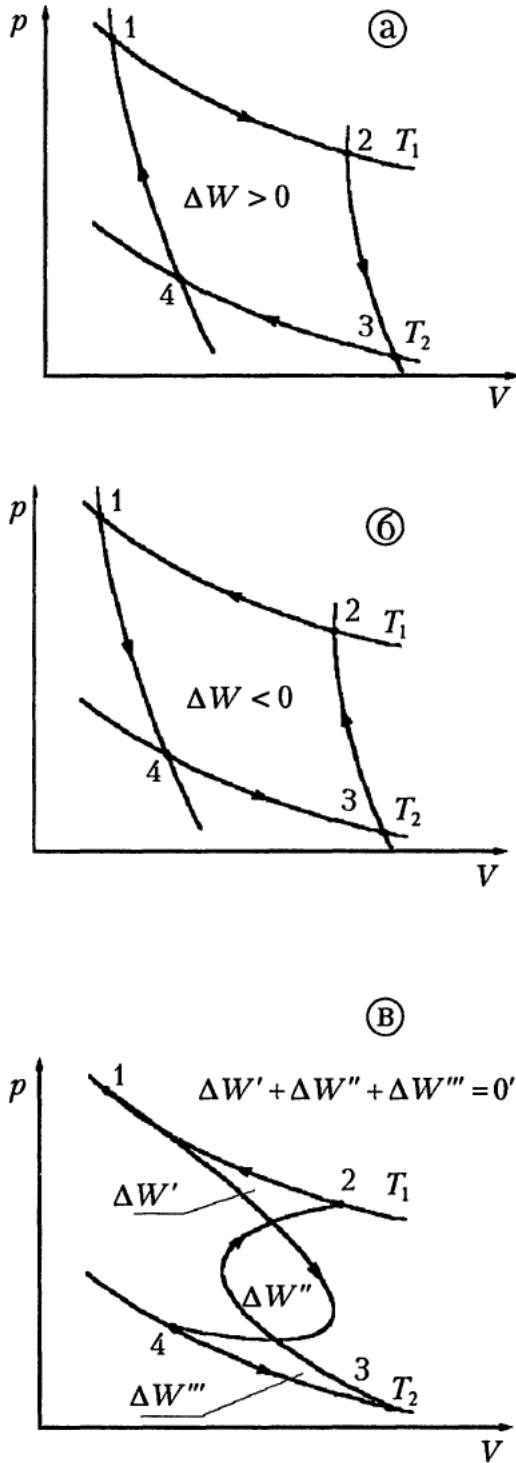


Рис. 39. Сравнительные циклы Карно, работающие в режимах: а) тепловой машины ( $\Delta W > 0$ ); б) теплового насоса ( $\Delta W < 0$ ); в) гипотетической машины, переводящей тепло от термостата  $T_2$  к термостату  $T_1$  «без компенсации» ( $\Delta W = \Delta W' + \Delta W'' + \Delta W''' = 0$ )



термодинамики — законом сохранения энергии. Из невозможности устройства типа рис. 39, в следует, что во всем множестве адиабат  $S = \text{const}$  нет ни одной, которая пересекала бы какую-либо другую адиабату, а это означает, что энтропия  $S$  как функция термодинамического состояния (например, определяемого переменными  $T, V, N$ ) является однозначной функцией  $S = S(T, V, N)$  (в § 7 мы отмечали, что таким же свойством однозначности обладает внутренняя энергия системы  $\mathcal{E} = \mathcal{E}(T, V, N)$ , но это ее свойство является следствием I начала термодинамики, однозначность энтропии — это уже, как мы только что видели, следствие II начала термодинамики). Запретив ситуацию, изображенную на рис. 37, в, мы возвращаемся к «нормальным» циклам Карно (а) и (б), а следовательно, к тем вопросам, которые мы уже обсудили ранее в связи с взаимоотношением формулировок II начала, данных Карно и Клаузиусом.

Остановимся в заключение на связи формулировки II начала Клаузиуса—Томсона 1850 года (невозможно перевести тепло от менее нагретого тела к более нагретому без компенсации) с теоремой Карно 1824 года о независимости от рабочего тела величины КПД цикла, составленного из двух изотерм  $T_1$  и  $T_2$  и двух адиабат, равной  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$ . Эта связь устанавливается с помощью характерного для конца XIX века рассуждения, построенного на мысленном эксперименте.

Предположим, что мы имеем два термостата (т.е. две «большие» термодинамические системы с температурами  $T_1$  и  $T_2$ , где  $T_1 > T_2$ ) и две термодинамические системы, которые могут вступать в тепловой контакт с ними, забирать или отдавать им определенное количество тепла (и больше никаких иных тепловых контактов не существует), совершать работу и т.д., т.е. две так называемые тепловые машины, работающие по циклу Карно (напомним, что перейти с одной изотермы  $T_1$  на другую  $T_2$  или наоборот, не имея никаких тепловых контактов с другими системами, можно только через

адиабатический процесс, на протяжении которого  $\delta Q_{\text{ад}} = 0$ ).

Предположим, что один из циклов работает на идеальном газе. Тогда согласно расчетам, выполненным нами в § 8, без привлечения II начала, его КПД равен

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Кроме того, регулируя амплитуду изменения объема газа  $V$ , мы можем (см. рис. 35) по своему усмотрению менять величину производимой этой тепловой машиной работы  $W = Q_1 - Q_2$ .

Про внутреннее устройство второй машины мы ничего не знаем — рабочее тело в ней произвольно. Обозначим все величины, относящиеся к этой системе, штрихом и предположим, что КПД совершаемого ею цикла Карно

$$\eta' = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} = \frac{W'}{Q'_1}$$

не равен  $\eta$  для цикла Карно с идеальным газом, например  $\eta' > \eta$ . В этом случае обратим цикл первой машины, превратив ее в тепловой насос (рис. 39, б) (в случае  $\eta' < \eta$  мы поступили бы наоборот, превратив в тепловой насос вторую машину), и отрегулируем изменение  $V$  так, чтобы затрачиваемая на его функционирование внешняя работа  $W = Q_1 - Q_2$  была бы точно равна работе  $W'$ , производимой второй тепловой машиной. Тогда из соотношения  $\eta' > \eta$  и  $W' = W$  следует, что  $Q'_1 < Q_2$ , т.е. соединенные в один агрегат два цикла Карно, не потребляя никакой энергии извне, «перекачивают» тепловую энергию  $Q_1 - Q'_1 > 0$  от менее нагретого тела (термостата  $T_2$ ) к более нагретому (термостату  $T_1$ ), что запрещено словесной формулировкой Клаузиуса II начала.

Развивая дальше складывающуюся парадоксальную ситуацию, мы можем подключить к данным термостатам еще одну тепловую машину, которая забирала бы от нагревателя количество тепла  $Q''_1 = Q_1 - Q'_1$  (т.е. постоянно возвращала бы его в исходное состояние), совершала бы полезную работу  $W'' = \eta'' Q''_1$  (со своим значением КПД  $\eta''$ ) и возвращала бы

холодильнику количество тепла

$$Q_2'' = Q_1'' - W'' = \\ = (Q_1 - Q_1')(1 - \eta'') < (Q_1 - Q_1''),$$

меньшее (на величину  $W''$ ), чем его отбирает спаренный агрегат. Таким образом мы приходим к устройству из трех машин (двух тепловых машин и одного теплового насоса), которое за счет охлаждения только одного термостата  $T_2$  совершает полезную работу (т. е. является вечным двигателем II рода), что противоречит уже формулировке II начала, данной Томсоном в 1851 году.

Единственный выход — признать ситуацию  $\eta' > \eta$  (а также  $\eta' < \eta$ ) невозможной, что эквивалентно утверждению Карно 1824 года о равенстве КПД всех циклов Карно вне зависимости от природы рабочего тела (имеются в виду циклы, работающие квазистатически):

$$\eta' = \eta = \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Переход от формулировки Карно к формулировке II начала, данной Клаузиусом в 1865 году,  $\delta Q = T dS$ , мы уже обсудили ранее.

Мы привели здесь это рассуждение, чтобы, во-первых, продемонстриро-

вать стиль логических построений доказательств, весьма распространенный в конце XIX века — в эпоху становления термодинамики как науки, и, во-вторых, чтобы показать, как откровенно качественная, обобщающая повседневный опыт и фактически «литературная» формулировка одной из важнейших аксиом физики обретает форму конкретного математического утверждения, замыкающего вместе с I началом математический аппарат термодинамики и позволяющего в принципе решать любые входящие в проблематику этого раздела физики задачи и ставящего эту науку в смысле ее аксиоматической завершенности в один ряд с механикой Ньютона.

Мы ограничимся приведенным выше обсуждением различных формулировок II начала термодинамики и перейдем к рассмотрению некоторых конкретных проблем, существенно отражающихся на II начало термодинамики. При этом мы будем в основном использовать вариант Карно, так как его применение не требует столь полного использования аппарата дифференциального исчисления, как вариант II начала в формулировке Клаузиуса.

# Применение начал термодинамики к конкретным физическим проблемам

## § 10

### 1. Равновесие двухфазной системы

Рассмотрим для определенности двухфазную систему газ—жидкость (случаи газ—твердое тело и твердое тело—жидкость рассматриваются аналогично). Прежде чем делать какие-либо теоретические выводы, рассмотрим с чисто описательной точки зрения, что представляет собой подобная система. Предположим (рис. 40, в), что в цилиндре под поршнем находится некоторое химически чистое вещество, например вода  $H_2O$  (рассмотрение смешанного состава технически несколько сложнее), которое при заданной температуре  $T$  находится в равновесном двухфазном состоянии: над жидкостью — газовая фаза. Подобная газовая фаза, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия с жидкостью из молекул того же вещества, называется *насыщенным паром*. Отметим сразу несколько характерных свойств состояний, подобных изображенному на рис. 40, в.

Во-первых, состояние равновесия типа (в) является подвижным в том смысле, что молекулы могут переходить из жидкой фазы в газообразную (т.е. испаряться)

и обратно (т.е. конденсироваться), причем оба эти процесса полностью сбалансированы (напомним одно из условий термодинамического равновесия, отмеченного в § 4, п. 2, — отсутствие потоков любого типа).

Во-вторых, установившееся в газовой фазе равновесное значение давления, называемое *давлением насыщенных паров*  $p_n(T)$ , как следствие этого динамического равновесия не зависит от положения поршня во всех случаях, пока существует двухфазное состояние, т.е. пока существует резерв жидкости, которая может испаряться или вбирать в себя конденсирующиеся молекулы насыщенного пара. Итак, поддерживая постоянное значение  $T = \text{const}$ , мы можем опускать поршень до тех пор, пока весь пар не перейдет в жидкость (рис. 40, б), мы можем поднимать его до положения, изображенного на рис. 40, г, когда жидкости уже не останется и в системе будет один газ. При этом во всем диапазоне изменения объема  $v_{\text{ж}} \leq v \leq v_{\text{г}}$  давление в системе будет постоянным и равным давлению насыщенного пара  $p_n(T)$  при данной температуре  $T$ . Вне этого диапазона изменение

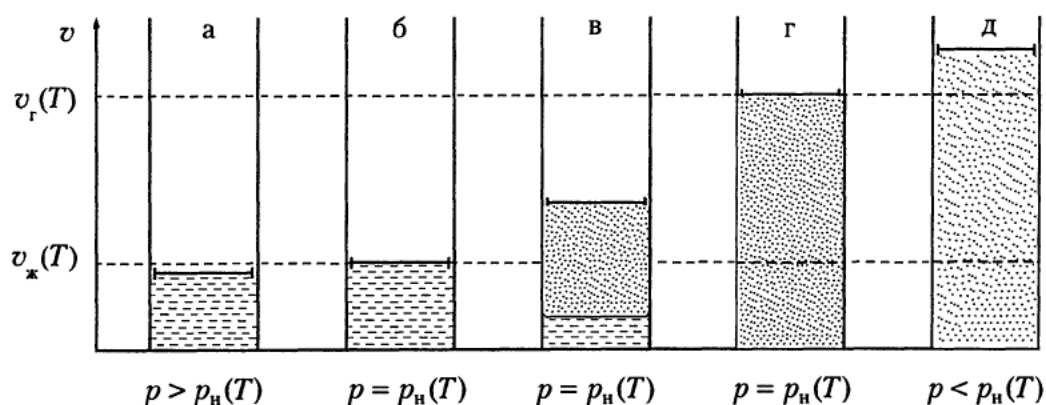


Рис. 40. Переход жидкости в газообразную фазу при изотермическом расширении

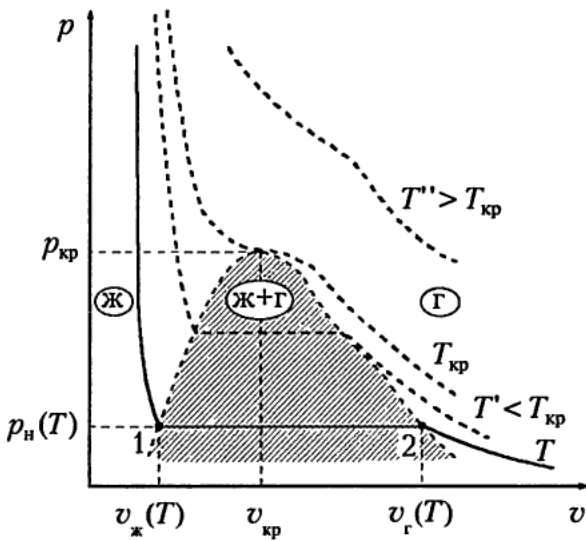


Рис. 41. Изотермы для системы, которая при температурах  $T < T_{кр}$  может находиться в двухфазном состоянии (область таких состояний заштрихована)

удельного объема  $v$  система ведет себя совсем по-другому: при увеличении  $v$  выше значения  $v_r(T)$  (рис. 40, д) давление в системе падает, как в обычном однофазном газе, а при уменьшении  $v$  ниже величины  $v_ж$  (рис. 40, а) — резко возрастает, так как жидкости обычно плохо сжимаемы. Изотерма  $T = const$  описанного выше процесса изображена на рис. 41: горизонтальный участок на ней  $v_ж < v < v_r$  соответствует двухфазным состояниям «газ + жидкость», область  $v > v_r(T)$  — газовой фазе, область  $v < v_ж(T)$  — жидкости.

Наконец, уясним, что такое  $v_ж(T)$ ,  $v_r(T)$  и  $v$ . Мы намеренно обозначили объем маленькими буквами, так как в данном рассмотрении использование удельного значения объема  $v = V/N$  удобнее, чем использование полного объема  $V$ . Действительно, так как плотность числа частиц  $n = N/V = 1/v$ , величины  $v_ж(T)$  и  $v_r(T)$  — являются обратными по отношению к плотностям числа частиц жидкости при температуре  $T$ :  $n_ж(T) = 1/v_ж(T)$  и газа  $n_r(T) = 1/v_r(T)$ , а эти величины, помимо того что имеют непосредственный физический смысл, могут быть измерены, их значения приводятся в справочниках физических величин. Значение же  $v$  на прямолинейном участке между  $v_ж$  и  $v_r$  фиксирует соотношение количеств

фаз: так как общий объем системы

$$V = v_ж N_ж + v_r N_r,$$

где  $N_ж$  — число молекул, составляющих жидкость,  $N_r$  — газ ( $N_ж + N_r = N$  — общее число частиц в системе), можем записать

$$v = \frac{V}{N} = v_ж \frac{N_ж}{N} + v_r \frac{N_r}{N} = v_ж \nu_ж + v_r \nu_r,$$

где величины  $\nu_ж$  и  $\nu_r = 1 - \nu_ж$  — относительные доли жидкой и газообразной фаз в системе — непосредственно связаны со значением  $v$  в интервале  $v_ж \leq v \leq v_r$ ,

$$\nu_ж = \frac{v_r - v}{v_r - v_ж}, \quad \nu_r = \frac{v - v_ж}{v_r - v_ж}.$$

Вне указанного интервала параметр  $v$  имеет стандартный смысл удельного объема жидкости (при  $v < v_ж$ ) или сухого пара (при  $v > v_r$ ).

Обратимся теперь к диаграммам, изображенным на рис. 41. Ясно, что помимо изотермы  $T = const$  существуют и другие, соответствующие тоже двухфазному состоянию, но с другими значениями параметров  $p_н$ ,  $v_ж$  и  $v_r$ , но подобная ситуация — ломаная изотерма с горизонтальным участком — сохраняется лишь до некоторой критической температуры  $T = T_{кр}$ : с повышением температуры разность удельных объемов  $v_r - v_ж$  становится все меньше, пока при  $T = T_{кр}$  не обратится в нуль. Выше  $T_{кр}$  уже не существует двух неупорядоченных (т. е. не организованных в кристаллическую решетку) фаз — существует одна газообразная фаза, причем соответствующие ей изотермы имеют вид плавных нисходящих линий (заметим, что при очень высоких температурах  $T \gg T_{кр}$  и технически достижимых давлениях газ становится все более разреженным, поэтому его изотермы все более приближаются к изотермам идеального газа  $pv = kT$ ).

Если же  $T < T_{кр}$ , то изотермы на  $p-v$ -диаграмме распадаются на два отдельных подсемейства изотерм для жидкой фазы и газообразной фазы, соединенных в промежуточной области горизонтальными участками изотерм на высоте

$p_n(T)$ , соответствующей давлению насыщенного пара при данной температуре  $T$ .

Во время прохождения горизонтального участка изотермы от точки 1 к точке 2 (рис. 41) происходит изменение агрегатного состояния системы: точка 1 — это жидкость с плотностью числа частиц  $n_{ж} = 1/v_{ж}$  и молярным объемом  $V_{ж} = N_0 v_{ж}$ , точка 2 — это газ с плотностью  $n_{г} = 1/v_{г}$  и молярным объемом  $V_{г} = N_0 v_{г}$ . Этот переход сопровождается поглощением тепла, т. е. энергетическими затратами со стороны окружающих систему тел, поддерживающих заданную температуру системы  $T$ . Рассчитывая затраты, приходящиеся в среднем на одну частицу системы, согласно I началу термодинамики  $\delta Q = d\mathcal{E} + p dV$ , будем иметь, учитывая, что на участке 1–2 давление  $p = p_n(T) = \text{const}$ ,

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \int_1^2 \delta Q &\equiv \frac{\Delta Q}{N} = \\ &= \frac{1}{N} \int_1^2 d\mathcal{E} + \frac{1}{N} \int_1^2 p_n(T) dV = \\ &= \frac{1}{N} (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1) + \frac{1}{N} p_n(T) (V_2 - V_1), \end{aligned}$$

или, введя обозначение для левой части  $q = \Delta Q/N$ , удельные величины для внутренней энергии жидкости  $\varepsilon_{ж} = \mathcal{E}_1/N$  и газа  $\varepsilon_{г} = \mathcal{E}_2/N$ ,

$$q = \varepsilon_{г} - \varepsilon_{ж} + p_n(v_{г} - v_{ж}) = \Delta\varepsilon + p_n \Delta v.$$

Эта величина называется *скрытой теплотой парообразования* (в расчете в среднем на одну частицу системы). Чтобы получить ее в расчете на моль или грамм вещества, надо просто умножить  $q$  на число Авогадро  $N_0$  или на число молекул в грамме вещества  $N_0/M$  ( $M$  — молекулярный вес вещества):

$$r_{\text{моль}} = N_0 q, \quad r = \frac{N_0}{M} q.$$

Мы получили, таким образом, что величина  $q$  (или  $r$ ) определяется не только работой по изобарическому поднятию поршня  $p_n \Delta v$ , но и скачком значения

удельной внутренней энергии  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{г} - \varepsilon_{ж}$ , связанным с изменением агрегатного состояния системы — переходом жидкость — газ.

Приведем для ориентировки в порядках величин некоторые экспериментальные данные. Для воды  $\text{H}_2\text{O}$  давление насыщенного пара существенно зависит от температуры: при  $t = 0^\circ\text{C}$  оно равно  $p_n = 4,58$  мм ртутного столба (или  $6,2 \cdot 10^{-3}$  ат, или  $6,107$  гПа) (напомним, что стандартная атмосфера  $1 \text{ ат} = 1,033 \text{ кг/см}^2 = 760 \text{ мм Hg} = 1,013 \cdot 10^3 \text{ гПа}$ ). В «чистом», модельном опыте, в котором участвуют только вода и ее пар и схема которого приведена на рис. 41,  $p_n(T)$  — давление внутри цилиндра в случае, когда объем  $v$  принимает значения в интервале  $v_{ж} \leq v \leq v_{г}$ . В повседневной жизни величина  $p_n(T)$  — это парциальное давление водяного пара, дающего свой вклад в общее атмосферное давление, создаваемое азотом ( $\sim 78\%$ ), кислородом ( $\sim 20\%$ ) и т. д.

Величина  $p_n$  и соответствующее ей количество водяного пара, насыщающего атмосферу, существенно зависит от температуры и изменяется в широких пределах. Так, количество  $\text{H}_2\text{O}$ , насыщающее атмосферу при  $0^\circ\text{C}$  (т. е. в мокрую зимнюю погоду), составляет величину порядка  $4,8 \text{ г/м}^3$ , и ему соответствует парциальное давление насыщенного пара  $4,58$  мм Hg (в сравнении с общим давлением воздуха  $\sim 760$  мм Hg это всего  $0,6\%$ ). На морозе в  $t = -10^\circ\text{C}$  — уже только  $2,14$  мм Hg, а при  $t = -30^\circ$  — совсем мало, только  $0,5$  мм Hg. Наоборот, с повышением температуры величина  $p_n$  заметно растет, например, при  $t = 20^\circ\text{C}$  — это уже  $23,4$  мм Hg, что соответствует  $17,3$  г воды на кубометр воздуха, при  $80^\circ\text{C}$  давление  $p_n$  составляет около половины атмосферы и т. д. Графики зависимости  $p_n$  водяного пара от температуры в областях температур  $t \sim 0^\circ\text{C}$  и  $t \sim 100^\circ\text{C}$  приведены соответственно на рис. 46 и 44.

Скрытая теплота парообразования, конечно, тоже зависит от температуры. В обычных расчетах, не связанных с большими отклонениями температур от

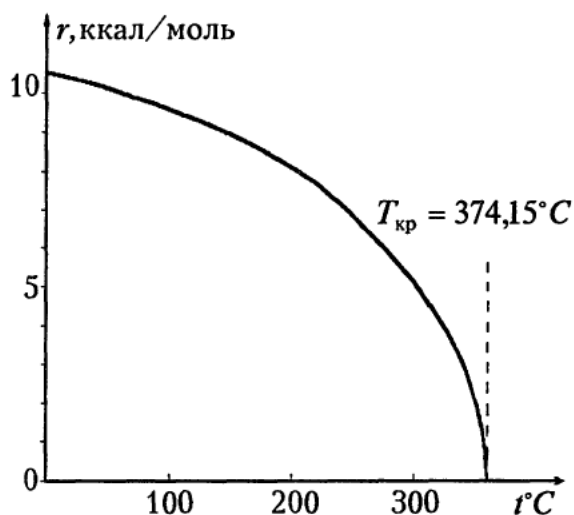


Рис. 42. Экспериментально полученный график зависимости скрытой теплоты парообразования воды от температуры в диапазоне от  $0^\circ\text{C}$  до критической температуры  $T < T_{\text{кр}} = 374,15^\circ$

комнатных, мы принимаем ее значение постоянным и равным скрытой теплоте испарения воды при температуре ее кипения  $t = 100^\circ\text{C}$  при нормальном атмосферном давлении:

$$\begin{aligned} r &\cong 2260 \text{ Дж/г} \cong 539 \text{ кал/г} \cong \\ &\cong 9,702 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

С повышением температуры величина  $r$  уменьшается и при подходе к критической температуре  $T = T_{\text{кр}}$  обращается в нуль (рис. 42). Критическая температура для воды с бытовой точки зрения высока:  $T_{\text{кр}} = 374,15^\circ\text{C} \cong 374^\circ\text{C}$ , давление  $p_{\text{кр}} \cong 225 \text{ ат} = 22,11 \text{ МПа}$ , а плотность (для воды  $\text{H}_2\text{O}$   $m = 18/N_0$ )  $\rho_{\text{кр}} = m n_{\text{кр}} \cong 0,315 \text{ г/см}^3$ . Подобные критические условия для воды можно создать, конечно, лишь в специальных автоклавах или паровых котлах. Выше  $374^\circ\text{C}$  «воды» как таковой, отличающейся от «пара», уже нет, существует только одна фаза воды, и никаким сжатием системы жидкой ее уже не добудешь — она всегда будет газом. Конечно, это высокая температура, но для других веществ критические температуры могут быть существенно меньше.

Например, для азота  $\text{N}_2$   $t_{\text{кр}} \cong -146^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{кр}} \cong 127^\circ\text{K}$ ), для кислорода  $\text{O}_2$   $t_{\text{кр}} \cong -119^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{кр}} \cong 154^\circ\text{K}$ ); значит, эти ве-

щества выше указанных температур не могут быть сжижены. И если мы видим, что по улице на грузовике везут жидкий азот в специальном теплоизолированном баке, мы должны четко понимать, что температура внутри него ниже  $t_{\text{кр}}$ , она равна температуре кипения азота  $t_{\text{кип}} \cong -196^\circ\text{C} < t_{\text{кр}}$ , а тот белый «дымок», который выходит из горла этого сосуда, — это туман водяного пара или даже снега, который образуется при соприкосновении охлажденного до  $-196^\circ\text{C}$  газообразного азота с окружающим достаточно влажным воздухом улицы: именно благодаря постоянному испарению или даже кипению ( $r \sim 200 \text{ Дж/г}$ ) жидкого азота удается скомпенсировать поступающее в него из окружающей среды тепло (как бы совершенны ни были стенки контейнера, они в какой-то степени теплопроводящи) и довести этот груз с небольшими потерями от станции сжижения до потребителя. А вот для углекислого газа  $\text{CO}_2$   $t_{\text{кр}} \cong 31^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{кр}} \sim 7,5 \text{ ат}$ , поэтому при комнатной температуре его можно представить в виде жидкости, накачав в баллон, выдерживающий давление 8 ат.

И, наконец, чтобы закончить описательный раздел, посвященный фазовому переходу жидкость—газ, остановимся на вопросе о кипении жидкости. В схематическом опыте, соответствующем рис. 40, при движении поршня вверх (конечно, медленном, так чтобы реализовался квазистатический процесс) жидкость испарялась с поверхности. Кипение — это тоже процесс испарения, но имеющий свои характерные особенности. Рассмотрим это явление на примере знакомой нам воды.

Прежде всего, в отличие от испарения с поверхности, которое происходит всегда и при любых температурах (испаряется не только вода, но и снег со льдом тоже), кипение, которое внешне проявляется как бурное образование крупных пузырей, наполненных паром, происходит всегда при строго определенной температуре. При этом оказывается, что эта температура не зависит ни от количества кипящей воды, ни от формы сосуда, в котором она находится, ни от способа ее нагревания,



ни от состава окружающей среды, а только от давления воздуха, находящегося над поверхностью закипающей жидкости. Отметим, что именно простота, с которой воспроизводится эта температура, и достаточная точность воспроизведения послужили основанием того, что температура кипения воды стала использоваться как реперная точка при построении термометров и установлении температурных шкал: температура кипящей при нормальном атмосферном давлении воды была определена в шкале Фаренгейта (1714 г.) как  $212^\circ\text{F}$ , в шкале Реомюра (1730 г.) как  $80^\circ\text{R}$ , в шкале Цельсия (1742 г.) как  $100^\circ\text{C}$ . Для фиксации другой реперной точки в этих шкалах использовалась та же вода, но уже находящаяся в равновесии со своим льдом: температура плавления льда определялась как  $t_{\text{пл}} = 32^\circ\text{F} = 0^\circ\text{R} = 0^\circ\text{C}$ , а интервал  $t_{\text{пл}} < t < t_{\text{кип}}$  делился соответственно на 180, 80 и 100 частей, каждая из которых объявлялась градусом по Фаренгейту, по Реомюру или по Цельсию. Справедливости ради стоит заметить, что Цельсий определил стоградусную шкалу с современной точки зрения «вверх ногами»: он положил  $t_{\text{кип}} = 0^\circ$ , а  $t_{\text{пл}} = 100^\circ$ . Эта шкала впоследствии была перевернута и на ее основе была определена абсолютная температура — шкала Кельвина (1848 г.)  $T = 273 + t$ . Изготовление точных термометров обеспечило распространение шкалы Фаренгейта в Америке, Реомюра — в Европе и России, однако в XX веке шкала Цельсия практически вытеснила их обе.

Рассмотрим теперь, какие физические явления происходят во время кипения воды. Прежде всего отметим, что вода, которую мы наливаем в кастрюльку или чайник, прежде, чем поставить их на огонь, — это не чистое вещество  $\text{H}_2\text{O}$ : в воде много примесей и, что для нас в данном случае важно, много мельчайших пузырьков воздуха. Их очень много на стенках и дне сосуда (они как бы прилипли к ним), их много и в самой воде, особенно взятой из водопроводного крана (мы не видим этих пузырьков, и вода кажется нам прозрачной, так как дли-

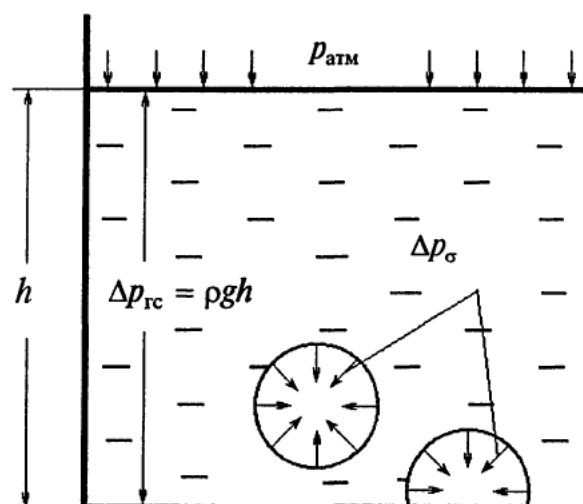


Рис. 43. Зародыши парообразования внутри жидкости

на волны видимого света порядка  $5000\text{Å}$ , а размер пузырьков в несколько сот раз меньше). Внутри этих пузырьков — воздух и насыщенный пар воды. Давление внутри пузырьков  $p_{\text{вн}}$  (на рис. 43 изображены в сильно преувеличенном виде два из них) складывается из внешнего атмосферного давления  $p_{\text{атм}}$ , гидростатического давления  $\Delta p_{\text{гс}} = \rho gh$  столба жидкости высоты  $h$  и дополнительного давления  $\Delta p_{\sigma}$ , создаваемого силами поверхностного натяжения за счет искривленной (у нас шарообразной) поверхности раздела фаз  $p_{\text{вн}} = p_{\text{атм}} + \Delta p_{\text{гс}} + \Delta p_{\sigma}$ . Если учесть, что атмосферное давление соответствует столбу воды высотой 10 м, то при качественном объяснении явления кипения величиной  $\Delta p_{\text{гс}}$  можно пренебречь как малой поправкой. То же мы сделаем и с добавкой  $\Delta p_{\sigma}$  (о поверхностном натяжении и его роли мы будем говорить отдельно несколько позже). Так что в грубом приближении  $p_{\text{вн}} \cong p_{\text{атм}}$ . Если температура воды такова, что давление насыщенного пара воды  $p_{\text{н}}(T)$  меньше  $p_{\text{атм}}$ , то пузырек не может увеличиваться за счет испарения в него водяного пара, так как внешнее давление его будет все время сжимать, загоняя этот насыщенный пар обратно в жидкую фазу. Но с ростом температуры растет и давление насыщенного пара  $p_{\text{н}}(T)$  (рис. 44), и при  $t = 100^\circ\text{C}$  оно становится точно равным  $760\text{ мм Hg}$ , т. е. внешнему атмосферному давлению.

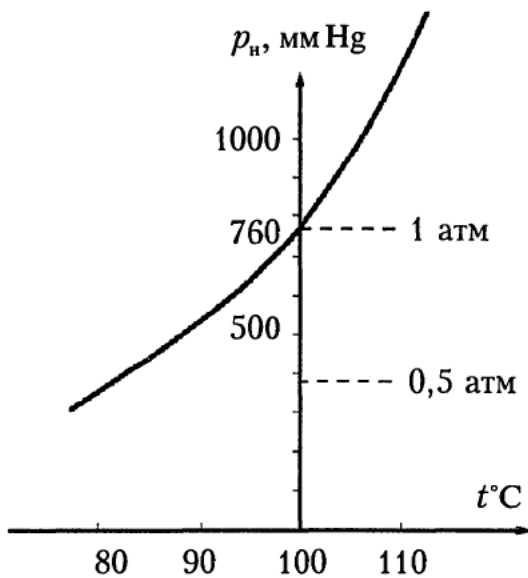


Рис. 44. Зависимость давления насыщенного пара воды от ее температуры (или температуры кипения воды от внешнего давления) в области  $t \sim 100^\circ\text{C}$

Если вода продолжает интенсивно подогреться, то поступающее через дно сосуда тепло расходуется на испарение жидкости в эти пузырьки, рост которых внешним давлением уже не сдерживается, — они, продолжая расти, всплывают и лопаются. Так начинается кипение. Если внешнее давление меньше 760 мм Hg (т.е. нормального давления), то в соответствии с графиком, приведенным на рис. 44, кипение воды начнется при более низкой температуре, если выше (например, в паровом котле), — то при более высокой.

Конечно, реальный процесс кипения сложнее общей схемы, которая была представлена выше: нагреваемая жидкость неоднородна; нижние слои, примыкающие к нагреваемому дну, горячее; температура воды непосредственно около дна может быть на несколько десятых градуса выше  $100^\circ\text{C}$ , и в этом слое бурно растут пузыри; верхние слои — более холодные, поэтому перед началом бурного кипения оторвавшиеся от дна пузырьки с паром, попадая в верхние слои, снова сжимаются; кроме всплывающих пузырей в процессах перемешивания воды существенны конвекционные потоки. Так что в целом процесс кипения — это далеко не квазистатический процесс: тут есть

перепады температуры, тепловые потоки, потоки вещества (струи внутри жидкости) и т.д.

В связи с изложенным выше возникает естественный вопрос: если для процесса кипения жидкости существенным моментом является наличие внутри нее затравочных пузырьков, то что будет с жидкостью, если в ней этих пузырьков нет, а жидкость продолжают нагревать? Ответ прост, и практика его подтверждает — в этом случае кипения не будет, жидкость будет испаряться только с поверхности, а так как скорость такого испарения может оказаться недостаточной для компенсации поступающего в систему от нагревателя количества тепла,

$$\Delta Q > r \Delta m,$$

где  $\Delta m$  — количество воды, испарившейся за время, за которое ей сообщили количество тепла  $\Delta Q$ , температура воды может подняться (при внешнем давлении 1 ат) выше  $100^\circ$ . Такое состояние называется *перегретой жидкостью*. Освободить воду от пузырьков воздуха можно по-разному, проще всего — долго кипятить воду на небольшом огне: постепенно все затравочные пузырьки, смешавшись с паром, всплывут наверх и смешаются с окружающим воздухом, после чего вода может перегреться. Если в перегретую выше температуры кипения воду бросить любой мелко истолченный порошок (и тем самым внести в нее сразу много пузырьков воздуха), то вода сразу бурно вскипит (как бы «взорвется»), и температура ее установится на отметке  $100^\circ\text{C}$ .

Покончив с описательной стороной вопроса, рассмотрим теперь, что дает термодинамическая теория в отношении рассмотренного выше фазового перехода жидкость—пар. Теория фазовых переходов — это большой и достаточно сложный раздел термодинамики. Мы выберем из него только один, но важный с точки зрения приведенного нами выше описания явления вопрос: как определить зависимость давления насыщенного пара от температуры. При решении этой проблемы мы не будем использовать формулировку

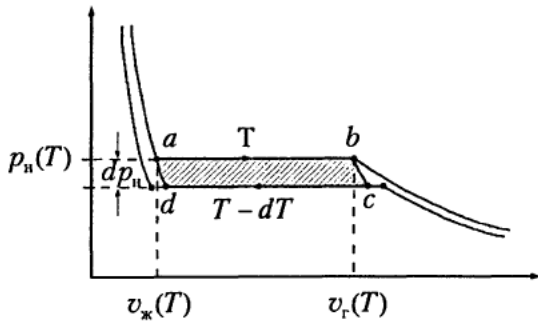


Рис. 45. Бесконечно узкий цикл Карно для двухфазной системы

II начала в форме Клаузиуса (II), связанную с достаточно полным привлечением методов математического анализа, а воспользуемся исторически первой, эквивалентной (II), формулировкой II начала в форме теоремы Карно (одновременно мы покажем, как эта теорема «работает»).

Чтобы построить модельный цикл Карно для исследуемого случая, возьмем две изотермы из изображенных на рис. 41, но не любых  $T_1 = \text{const}$  и  $T_2 = \text{const}$ , а бесконечно близких друг к другу (рис. 45):  $T_1 = T = \text{const}$  («нагреватель») и  $T_2 = T - dT = \text{const}$  («холодильник»). Выберем начало цикла Карно в точке  $a$  (одна жидкость — состояние (б) на рис. 40). По изотерме  $T = \text{const}$  (она же — изобара  $p_n(T) = \text{const}$ ) система переходит в точку  $b$  (вся жидкость испарилась — состояние (г) на рис. 40). При этом переходе система получает количество тепла  $Q_1$ , равное скрытой теплоте парообразования при данной температуре  $T$ , т. е.

$$Q_1 = q(T)$$

(мы ведем здесь расчет в среднем на одну частицу, поэтому используем удельные объемы  $v_ж$ ,  $v_г$  и удельную величину  $q$ ). Работа, которую совершает система при этом изотермическом и одновременно изобарическом переходе, равна

$$W = \int_a^b p dv = p_n(T) (v_г(T) - v_ж(T)).$$

Далее мы должны из точки  $b$  перейти с помощью адиабатического процесса в точку  $c$ , расположенную на изотерме  $T - dT$ , и совершить обратный путь

к точке  $d$ , а затем вернуться по адиабате в исходную точку  $a$ . Чтобы подсчитать работу замкнутого цикла (т. е. площадь заштрихованной на рис. 45 фигуры  $abcd$ ), нужно знать уравнения адиабат для такой сложной системы, как смесь пара и жидкости. Но для того и выбраны две бесконечно близкие изотермы, чтобы свести на нет эту трудность: площадь очень узкой полоски  $abcd$  отличается от площади очень узкого прямоугольника с основанием  $ab = v_г(T) - v_ж(T)$  и высотой  $dp(T) = p_n(T) - p_n(T - dT)$  на величину площадей двух маленьких треугольников, высота которых тоже  $dp_n$ , а основания имеют тот же порядок малости, что и высота (т. е. их площадь пропорциональна  $(dp_n)^2$ ). Поэтому, оставляя в пределе  $dT \rightarrow 0$  члены только 1-го порядка малости по дифференциальным отклонениям  $dp_n$  и  $dT$ , получаем, что работа бесконечно узкого цикла Карно равна

$$\delta W = dp_n(T) (v_г(T) - v_ж(T)).$$

Согласно теореме Карно,

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1 = \Delta W/Q,$$

имеем

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp_n(T) (v_г(T) - v_ж(T))}{q(T)},$$

откуда следует дифференциальное уравнение для давления насыщенного пара как функции температуры

$$\frac{dp_n(T)}{dT} = \frac{q(T)}{T (v_г(T) - v_ж(T))}.$$

Это уравнение было получено Клапейроном в 1834 г. и Клаузиусом в 1851 г. и в литературе называется уравнением Клапейрона—Клаузиуса. Если величины  $q(T)$ ,  $v_г$  и  $v_ж$  известны как функции температуры, то это уравнение можно в принципе решить и получить зависимость давления насыщенного пара  $p_n$  от температуры

$$p_n = p_n(T).$$

График этой функции (рис. 46) называется кривой фазового равновесия жидкость—пар.

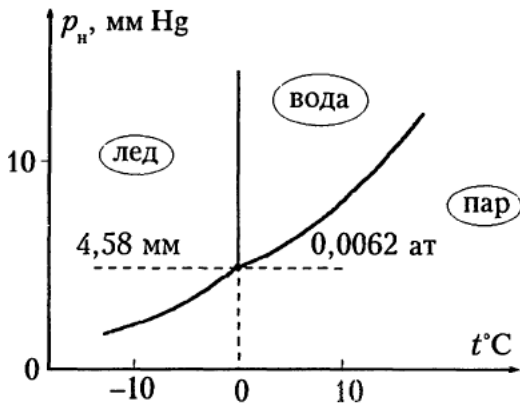


Рис. 46. Фазовая диаграмма воды в области тройной точки

Совершенно естественно, что, рассматривая равновесие твердого тела (льда) с жидкостью (водой) или твердого тела с паром, мы получим аналогичные уравнения, в которых вместо скрытой теплоты парообразования  $q = q_{ж-г}$  будут стоять скрытые теплоты плавления  $q_{т-ж}$  и возгонки  $q_{т-г}$ , а также участвовать величины удельных объемов твердой фазы  $v_t$ , жидкости  $v_{ж}$  и газа  $v_g$ ,

$$\frac{dp_n}{dT} = \frac{q_{т-ж}}{T(v_{ж} - v_t)}, \quad \frac{dp_n}{dT} = \frac{q_{т-г}}{T(v_g - v_t)}.$$

Решения этих уравнений также приводят к соответствующим кривым фазового равновесия. Все они приведены на рис. 46 для системы лед-вода-водяной пар. Точка  $t = 0^\circ\text{C}$ ,  $p_n = 4,58 \text{ мм Нг}$  называется тройной: при этой температуре и давлении пара существуют все три фазы — твердая, жидкая и газообразная. Эта точка используется (наряду с  $t_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$ ) как одна из реперных при установлении температурных шкал (более точное ее значение, утвержденное международным соглашением 1968 года  $t_3 = 0,01^\circ\text{C}$  или  $T_3 = 273,16 \text{ К}$ ). Кривая равновесия вода-пар, начинаясь от  $t = 0^\circ\text{C}$ , идет круто вверх и заканчивается в критической точке при  $t = 374,15^\circ\text{C}$ . Кривая равновесия лед-вода слегка наклонена влево и уходит вверх. При давлениях, измеряемых тысячами атмосфер, обычный лед переходит в другие твердые же модификации (всего известно семь модификаций льда с различными кристаллическими струк-

турами), так что фазовая диаграмма, разветвляясь, имеет довольно сложный вид.

Конечно, решить дифференциальное уравнение Клапейрона—Клаузиуса, даже если все величины в правой его части известны, — дело довольно сложное. Приведем только один пример приближенного его решения: определим, делая разумные с физической точки зрения предположения, как зависит температура кипения воды от высоты над уровнем моря.

Итак, предположим, что при температурах, значительно более низких, чем критическая, скрытая теплота парообразования почти не зависит от температуры,  $q \cong \text{const}$ ,

что при этих же условиях удельный объем воды значительно меньше удельного объема пара,  $v_{ж} \ll v_g$ , и поэтому

$$v_g - v_{ж} \cong v_g$$

и, наконец, полагая, что в этих же условиях водяной пар является разреженным газом, который в достаточной степени хорошо описывается уравнением состояния  $pv = kT$ , будем считать, что

$$v_g(T) = \frac{kT}{p}.$$

Тогда уравнение Клапейрона—Клаузиуса приобретает вид

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_{ж})} = \frac{qp}{T \cdot kT}$$

или

$$\frac{dp}{p} = \frac{q}{k} \frac{dT}{T^2}.$$

В математическом приложении М-2 в § 8 (п. (в) и (а)) мы выяснили, что  $dp/p = d \ln p$  и  $dT/T^2 = -d(1/T)$  (степенной параметр  $k = -1$ ), так что мы имеем

$$d \ln p = \frac{q}{k} \left( -d \frac{1}{T} \right) = -d \left( \frac{q}{kT} \right), \quad \text{или}$$

$$\ln p = -\frac{q}{kT} + C.$$

Здесь  $p$  — давление насыщенного пара,  $T$  — температура воды,  $C$  — константа,

возникающая при интегрировании (см. § 8, М-1).

Мы выяснили ранее, что кипение происходит тогда, когда это давление  $p$  совпадает с атмосферным,

$$p = p_{\text{атм}},$$

а атмосферное давление, как мы выяснили в конце § 8, меняется с высотой по закону

$$p_{\text{атм}} = p_0 e^{-mgh/kT_{\text{атм}}},$$

где  $T_{\text{атм}}$  — температура воздуха,  $p_0$  — его давление на высоте  $h = 0$ . Подставляя  $p_{\text{атм}} = p$ , получим

$$\ln p_0 - \frac{mgh}{kT_{\text{атм}}} = -\frac{q}{kT} + C.$$

Мы знаем, что при давлении  $p_0$  (1 ат) на высоте  $h = 0$  вода закипает при  $t_0 = 100^\circ\text{C}$ , или  $T_0 = 373^\circ\text{K}$ . Это дополнительное условие позволяет определить константу интегрирования  $C$ ,

$$\ln p_0 = -\frac{q}{kT_0} + C,$$

и мы получаем

$$\frac{q}{kT} - \frac{q}{kT_0} = \frac{mgh}{kT_{\text{атм}}} \quad \text{или}$$

$$T = \frac{T_0}{1 + \frac{mghT_0}{qT_{\text{атм}}}}.$$

Представим этот результат в виде относительного уменьшения температуры кипения:

$$\frac{T_0 - T}{T} = \frac{mghT_0}{qT_{\text{атм}}} \quad \text{или}$$

$$\frac{T_0 - T}{T_0} \cong \frac{mghT_0}{qT_{\text{атм}}}.$$

Последняя формула, в которой мы заменили в знаменателе левой части  $T$  на  $T_0$ , справедлива только в том случае, когда

$$\frac{T - T_0}{T_0} = x \ll 1.$$

Действительно, имеем непосредственно (это точное соотношение)

$$\frac{T_0 - T}{T} = x \frac{1}{1 - x},$$

но множитель  $1/(1 - x)$  можно представить как результат суммирования бесконечной геометрической прогрессии

$$\frac{1}{1 - x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots,$$

и поэтому в случае  $x \ll 1$

$$\frac{T - T_0}{T} = x + x^2 + x^3 + \dots \cong x.$$

Чтобы оценить величину  $x$  (и убедиться, что она мала), положим  $T_0 = 373^\circ\text{K}$ ,  $T_{\text{атм}} \cong 300^\circ\text{K}$ ,  $q = 580 \text{ кал/г} \cdot \frac{18}{N_0} \text{ г}$  (скрытая теплота испарения воды с молекулярным весом 18 в расчете на одну частицу),  $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$ ,  $1 \text{ кал} = 4,8 \cdot 10^7 \text{ эрг}$ . Тогда после арифметических подсчетов получим

$$\frac{T_0 - T}{T_0} \cong 0,0092 \cdot h \text{ км},$$

что соответствует понижению  $t_{\text{кип}}$  на  $1^\circ\text{C}$  каждые 291 м поднятия в гору (в предположении, что  $T_{\text{атм}} = \text{const}$ ).

В заключение этого параграфа остановимся на некоторых вопросах, связанных с наличием водяного пара в окружающем нас воздухе. Этот пар поступает в атмосферу не только благодаря испарению воды с поверхностей морей, рек и других водоемов, но и из лесов и проч., благодаря органическим процессам, протекающим в природе. Наличие водяного пара в атмосфере приводит к образованию туманов, облаков, осадков, играет огромную роль в динамике всей земной атмосферы и, конечно, в жизнедеятельности всей планеты. В целом — это очень сложные вопросы, включающие не только учет фазовых переходов (из пара в жидкость или лед), но и гидродинамические эффекты (ветры, вертикальные потоки, изменение состава атмосферы с высотой, учет вращения Земли и широтных эффектов и т. д.). Все это составляет целый научный раздел, называемый физикой атмосферы.

В нашем пособии мы ограничимся только самыми простыми сведениями о водяном паре в атмосфере, имеющими лишь описательный характер и не требующими какого-либо серьезного теоретического исследования (поэтому этот

материал и не выделен в виде отдельного параграфа, а имеет характер дополнения).

Атмосфера Земли по химическому составу представляет собой смесь газов, с точки зрения термодинамики достаточно разреженных и поэтому с хорошей точностью описываемых уравнением состояния идеального газа

$$pV = \frac{m}{M} R_0 T = \frac{m}{M} \frac{p_0 V_0}{T_0} T,$$

где  $m$  — масса газа,  $M$  — его молекулярный вес,  $R_0 = p_0 V_0 / T_0$  — универсальная газовая постоянная. Состав этой смеси у поверхности Земли таков: 78% азота, 21% кислорода, 0,9% аргона, 0,03% углекислого газа и другие газы в незначительном количестве. Средний молекулярный вес воздуха имеет величину порядка  $M_{\text{возд}} \cong 29$ . Содержание водяного пара в воздухе колеблется от  $2 \cdot 10^{-5}\%$  (на полюсах Земли) до 4% (в тропиках) от общего объема воздуха. Общее количество воды в атмосфере нашей планеты огромно —  $1,24 \cdot 10^{16}$  кг, и если эта вода вдруг осела бы на поверхность Земли, то образовался бы ее слой порядка 2,4 см (в умеренных широтах слой «осажденной» воды составил бы 1,6–1,7 см).

Так как общее давление воздуха  $p$ , измеряемое манометром, складывается из парциальных давлений  $p_{\text{возд}}$ , создаваемого сухим воздухом и  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , создаваемого водяным паром,

$$p = p_{\text{возд}} + p_{\text{H}_2\text{O}},$$

то возникла естественная договоренность характеризовать количество водяного пара в атмосфере величиной его парциального давления  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Ввиду того, что все предпринятые в недавнее время попытки средств массовой информации приучить население страны пользоваться для измерения давления гектопаскалями ( $1 \text{ Па} = \text{Н/м}^2$ ,  $1 \text{ гПа} = 10^2 \text{ Па}$ ) окончились полной неудачей, давление атмосферы по-прежнему измеряют в миллиметрах ртутного столба, а давление в трубопроводах, котлах и автомобильных шинах —

в атмосферах. Напомним еще раз:

$$\begin{aligned} p_0 &= 760 \text{ мм рт. ст.} = 10\,332 \text{ мм вод. ст.} = \\ &= 1 \text{ атм (физическая атмосфера)} = \\ &= 1,033 \text{ ат (техническая атмосфера,} \\ &\quad \text{кг/см}^2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па.} \end{aligned}$$

Другой, параллельно существующий способ фиксации количества водяного пара в воздухе более нагляден — это масса водяного пара  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  в  $1 \text{ м}^3$  воздуха. Связь величин  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  в  $1 \text{ м}^3$  и парциального давления  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  устанавливается довольно просто.

Рассмотрим сначала  $1 \text{ м}^3$  сухого воздуха. Согласно уравнению состояния масса газа при температуре  $T$  и давлении  $p$ , находящегося в объеме  $V$ , равна

$$m = M \frac{pV}{p_0 V_0} \frac{T_0}{T}.$$

Полагая  $M = M_{\text{возд}} \cong 29$ ,  $p = p_0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $T = T_0 \cong 273 \text{ К}$ ,  $V = 1 \text{ м}^3 = 1000 \text{ л}$ ,  $V_0 \cong 22,4 \text{ л}$ , получаем, что масса кубометра сухого воздуха при нормальных условиях равна

$$m_{\text{возд}} \cong 1\,293 \text{ г/м}^3.$$

Если же парциальное давление воздуха составляет величину  $p_{\text{возд}}$ , а его температура равна  $T = 273 + t$ , то

$$\begin{aligned} m_{\text{возд}} &= 1\,293 \frac{p_{\text{возд}}}{p_0} \frac{T_0}{T} = \\ &= 1\,293 \frac{p_{\text{возд}}}{760} \frac{1}{1 + t/273} \text{ г/м}^3. \end{aligned}$$

Молекулярный вес воды  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$  составляет величину порядка  $5/8$  от молекулярного веса  $m_{\text{возд}} \cong 29$ . Поэтому масса водяного пара в кубометре воздуха при его парциальном давлении  $p_{\text{H}_2\text{O}} = p - p_{\text{возд}}$  будет равна

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{5}{8} \cdot 1\,293 \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \frac{T_0}{T} \cong \\ &\cong \frac{1,06}{1 + t/273} p_{\text{H}_2\text{O}} \text{ г/м}^3. \end{aligned}$$

Это, конечно, случайная удача, что масса водяного пара в единицах  $\text{г/м}^3$  практически близка к величине его парциального



давления  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , выраженного в миллиметрах рт. ст. (при изменении температуры в пределах  $-50^\circ < t < +50^\circ\text{C}$  отношение  $m_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  меняется от 1,30 до 0,91). Величину  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  или  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  или сразу обе (в разных руководствах — по-разному) называют *абсолютной влажностью* воздуха.

Согласно основному тексту настоящего параграфа для величины  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (а следовательно, и для  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ) имеется предельное при данной температуре максимальное значение  $p_{\text{H}}$ , соответствующее давлению насыщенного пара (или массе насыщенного водяного пара  $m_{\text{H}}$  в кубометре воздуха), когда уже становится возможным его выпадение в виде тумана или других осадков, т. е. когда происходит фазовый переход из газообразного состояния водяного пара в жидкое или твердое его состояние. Температурная зависимость  $p_{\text{H}}(T)$  в области температур около  $t \cong 0^\circ\text{C}$  изображена на рис. 46, а в области  $t_0 \cong 100^\circ\text{C}$  — на рис. 44. Небольшая таблица ориентировочных значений  $p_{\text{H}}$  и  $m_{\text{H}}$  в диапазоне  $-30^\circ \leq t \leq +40^\circ\text{C}$  приведена ниже.

$t$	$p_{\text{H}}$ , мм рт. ст.	$m_{\text{H}}$ , г/м <sup>3</sup>
40	54,3	50,6
30	31,5	30,0
20	17,4	17,1
10	9,1	9,3
0	4,6	4,8
-10	2,2	2,4
-20	0,9	1,1
-30	0,4	0,5

Располагая теперь масштабной единицей  $p_{\text{H}}$  (или  $m_{\text{H}}$ ), естественно ввести величину

$$f = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}}} 100\% = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}}} 100\%,$$

называемую *относительной влажностью* воздуха, указывающую в процентах степень насыщенности водяного пара, определяющую скорость испарения воды (без учета обдувающего ветра), комфортность биологической обстановки и т. п.

Приведем несколько наглядных примеров с использованием данных приведенной таблицы (или составленного на ее основе графика зависимости  $p_{\text{H}}$  от температуры). Пусть абсолютная влажность воздуха составляет 2 мм рт. ст. (этот пар согласно таблице является насыщенным при температуре около  $-11^\circ\text{C}$ ). В пустыне уже только при 30- и 35-градусной жаре этому содержанию пара соответствуют величины относительной влажности

$$f = \frac{2}{31,5} 100\% \cong 6,35\% \quad \text{и}$$

$$f = \frac{2}{37,5} 100\% \cong 5,3\%$$

— это иссушающий и обжигающий горло воздух. В холодном климате те же 3 мм рт. ст. соответствуют уже при температуре  $-10^\circ\text{C}$  относительной влажности

$$f = \frac{2}{2,2} 100\% \cong 91\%$$

— это сырой и холодный воздух, способствующий воспалению верхних дыхательных путей человека. Вообще же медики полагают, что в помещениях с температурой  $t \sim 15-20^\circ\text{C}$  благоприятная для существования человека с его домашними животными и комнатными растениями относительная влажность должна составлять 40–60% (в жарких помещениях при  $t > 25^\circ\text{C}$  необходимо снижать величину  $f$  до значения  $\sim 20\%$  и обеспечивать достаточную вентиляцию).

Приведем еще пример, тоже связанный с использованием приведенной выше таблицы. Предположим, что в зимнее время (на улице  $t = -10^\circ\text{C}$  и идет снег, т. е. относительная влажность близка к 100%) мы открываем окно и полностью проветриваем жилое помещение. Температура воздуха в комнате благодаря отопительной системе после закрытия окна устанавливается на уровне  $t = 20^\circ\text{C}$ . Согласно таблице вошедший с улицы воздух содержит водяной пар в количестве 2 г/м<sup>3</sup>, поэтому относительная влажность воздуха в комнате будет равна (вместо «благоприятных» 50%) всего лишь

$f = \frac{2,4}{17,1} 100\% \cong 14\%$ , т. е. воздух получается как бы «пересушенным».

Наконец, несколько слов о способах измерения величины  $f$ . Соответствующие приборы называют гигрометрами или психрометрами в зависимости от принципа их работы. Показания первых основаны на изменении механических (или каких-либо других) свойств некоторых материалов в зависимости от влажности окружающей среды. Так, показания волосяного гигрометра связаны со свойством конского (или другого) волоса удлиняться с повышением влажности. Можно, в конце концов, использовать даже виллообразный сук дерева, один его «рог» прибить к стене, тогда в зависимости от влажности воздуха угол отклонения свободного конца можно отградуировать в соответствии с относительной влажностью воздуха. Приборы второго типа, психрометры, состоят из двух термометров: один измеряет температуру воздуха, другой — температуру мокрой тряпочки, в которую завернут баллончик термометра. Температура «мокрого» термометра за счет испарения воды оказывается ниже температуры окружающего воздуха, и по этой разности температур с помощью приложенной к прибору таблицы можно определить значение относительной влажности воздуха в помещении. Общий недостаток всех этих приборов состоит в том, что все они должны быть отградуированы по какому-то другому прибору, который уже непосредственно измеряет относительную влажность воздуха.

Приведем пример устройства такого «абсолютного» прибора. Он состоит тоже из двух термометров, один из которых измеряет температуру воздуха, а другой — температуру небольшого металлического сосуда с отполированной до зеркального блеска передней плоской стенкой, в который налита быстро испаряющаяся жидкость (чаще всего — эфир) и через которую с помощью обычной груши от пульверизатора прокачивается воздух. Регулируя интенсивной прокачкой воздуха скорость испарения эфира, можно понизить температуру сосуда ниже

комнатной. Предположим для определенности, что температура воздуха  $t = 20^\circ\text{C}$ . Предположим, что, понизив температуру сосуда с эфиром до  $t = 10^\circ\text{C}$ , мы заметим «помутнение» зеркальной стенки сосуда — на ней как бы осел туман из мельчайших капелек воды. Это значит, что влажность примыкающего к поверхности сосуда воздуха (его температура — тоже  $10^\circ\text{C}$ ) составляет 100% (температура, при которой изобарически охлаждаемый воздух доходит до состояния насыщенного пара воды, называется *точкой росы*). Согласно приведенной нами таблице соответствующая  $t_{\text{росы}} = 10^\circ\text{C}$  масса насыщающего пара воды  $m_n = 9,3 \text{ г/м}^3$ . Такое же количество водяного пара содержится и в каждом кубометре воздуха комнаты. Выясняя с помощью той же таблицы, что при  $t = 20^\circ\text{C}$   $m_n = 17,1 \text{ г/м}^3$ , мы получаем основанный на измерении  $t_{\text{росы}}$  результат для относительной влажности воздуха в комнате:

$$f = \frac{9,3}{17,1} 100\% \cong 54\%.$$

Заметим, что приведенные выше численные результаты относились к слоям воздуха, примыкающего к поверхности Земли. С высотой эти показатели существенно меняются (в связи с изменением температурных, плотностных и др. характеристик атмосферы). Например, при относительной влажности у поверхности Земли порядка 68% на высоте 4 км она составляет всего 17%, а на высоте 8 км, где летают рейсовые самолеты — только 1%.

## 2. Поверхностное натяжение. Капиллярные явления

В предыдущем разделе мы как бы отвлеклись от учета того, что между фазами, в частности между жидкой и газообразной, имеется поверхность раздела, точнее, мы относились к этой поверхности как к геометрическому понятию, в то время как на самом деле — это физический объект со своими характерными свойствами. Рассмотрим, конечно на качественном уровне, некоторые вопросы, связанные

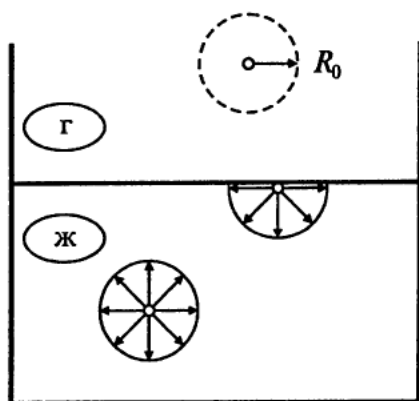


Рис. 47. К объяснению свойств поверхности раздела газ—жидкость

с наличием таких поверхностей на примере границы раздела жидкость—газ.

Прежде всего, обращает на себя внимание то обстоятельство, что молекулы, располагающиеся внутри жидкости и на ее поверхности, находятся в неравноправном положении. Молекулы, расположенные внутри жидкости (рис. 47), взаимодействуют сразу со всеми близлежащими к ней другими молекулами (напомним, что среднее расстояние между молекулами в жидкости меньше радиуса взаимодействия их друг с другом  $R_0$ ), так что общая равнодействующая сила в среднем равна нулю, благодаря чему молекула достаточно произвольно может перемещаться внутри жидкости в любом направлении. Если же молекула находится на поверхности (рис. 47), то компенсации действующих на нее молекулярных сил уже не происходит (расстояние до молекул газа значительно больше  $R_0$ , и «вверх» ее уже практически никто не тянет), и общая равнодействующая сила направлена в среднем перпендикулярно к поверхности внутрь жидкости. Таким образом, поверхностная пленка, образованная из указанных выше «нескомпенсированных» молекул, создаст сильное молекулярное давление, сжимающее жидкость. Под действием этого давления жидкость принимает ту допустимую внешними условиями форму, которая соответствует минимальной величине ее поверхности раздела с газом: если в земных условиях вода налита в сосуд (как на рис. 47), то это плоская граница сверху,

если капля жидкости находится в состоянии «невесомости», — то это сфера и т. д. В этом своем качестве — сжимать жидкость и принимать форму, соответствующую минимальной (их допустимых) площади поверхности раздела, поверхностная пленка подобна натянутой тонкой резине. Однако этим сходство практически и ограничивается, так как молекулярная причина возникновения упругости в этих системах совершенно разная: в резине эта упругость определяется деформацией составляющих ее молекулярных цепей, а в поверхностной пленке — стремлением внутренних молекул притянуть к себе молекулы с поверхности (как бы втянуть их внутрь) и тем самым сократить площадь поверхности раздела фаз. В соответствии со сказанным становится понятным, почему для резины (и других упругих тел тоже) с увеличением ее длины (или площади пленки, т. е. увеличением длины в двух перпендикулярных направлениях) сила стягивания увеличивается в соответствии с законом Гука (см. соответствующий раздел механики) пропорционально ее линейному удлинению, а для поверхностной пленки подобная стягивающая сила, отнесенная к 1 см границы пленки, вообще не зависит от ее размеров и формы и, в отличие от резины, по всем направлениям всегда одинакова.

Поверхностная пленка, сжимая молекулы жидкости и образуя границу раздела фаз, одновременно создает своеобразный потенциальный барьер, препятствующий выходу частиц наружу: только достаточно быстрые частицы могут преодолеть этот барьер, «испарившись» в газообразную фазу. Средняя энергия  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{ж}} - \varepsilon_{\text{г}}$ , необходимая для такого перехода, как раз и определяет основную величину и физический смысл скрытой теплоты парообразования  $q$  (см. п. 1, посвященный равновесию двухфазной системы).

Перейдем теперь к качественному описанию явления. Выделим на поверхности раздела фаз газ—жидкость участок поверхностной пленки в виде полосы (или ленты), ограниченной с двух сторон

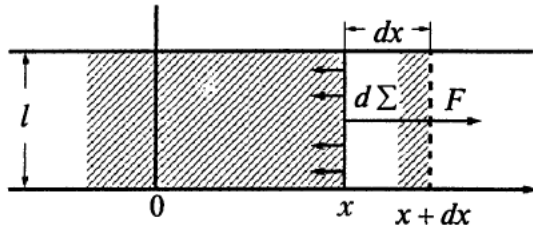


Рис. 48. К выводу выражения для работы  $\delta W$  поверхностной пленки при увеличении ее площади на величину  $d\Sigma = l dx$

неподвижными границами — параллельными прямыми, удаленными друг от друга на расстояние  $l$  (рис. 48). Предположим, что граница этого участка пленки — это перемычка, расположенная на расстоянии  $x$  от некоторого заранее выбранного начала отсчета  $x = 0$ , и что эту границу мы можем смещать (как поршень в цилиндре, но уже не в трех-, а в двумерном пространстве — как бы в плоском мире). Так как пленка стремится стянуться, необходимо приложить внешнюю силу  $F$ , чтобы удержать перемычку на месте. Введем коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  как силу, удерживающую перемычку шириной  $l$  см:

$$F = l\sigma.$$

Пусть теперь перемычка смещается на  $dx$  вправо. Тогда работа силы  $F$  по преодолению сил поверхностного натяжения пленки будет равна

$$\delta W_{\text{внеш}} = F dx = \sigma l dx = \sigma d\Sigma,$$

где  $\Sigma$  — площадь поверхности всей полосы, а  $d\Sigma = l dx$  — изменение этой площади, произошедшее вследствие смещения перемычки. Так как (как мы установили в §§ 5 и 6) работа самой системы (у нас — пленки)  $\delta W$  и внешняя работа  $\delta W_{\text{внеш}}$ , произведенная над системой при квазистатическом изменении ее состояния (в нашем случае — при сдвигании перемычки на  $dx$ ) равны друг другу по абсолютной величине и обратны по знаку, мы можем записать

$$\delta W = -\delta W_{\text{внеш}} = -\sigma d\Sigma.$$

Эта формула имеет ту же структуру, что и использованная нами многократно формула  $\delta W = p dV$  для газа, поэтому на ее

основе мы можем рассматривать задачи, аналогичные решенным нами в § 8, но уже не для газа, а для поверхностной пленки (т. е. рассматривать изотермические, адиабатические и т. д. процессы изменения состояния пленки, помня все время, что вместо объема  $V$  стоит площадь  $\Sigma$ , а вместо давления  $p$  стоит минус коэффициент поверхностного натяжения  $-\sigma$ ). Мы рассмотрим только одну из таких задач, но прежде скажем еще несколько слов о самой характеристике  $\sigma$ .

В соответствии с написанными выше формулами

$$\sigma = \frac{F}{l} = \frac{\delta W}{d\Sigma}$$

размерность величины  $\sigma$  — [дин/см] = [эрг/см<sup>2</sup>], или в практической системе [н/м] = [Дж/м<sup>2</sup>] (напомним, что [дин/см] = 10<sup>-3</sup>[Н/м]). Величина коэффициента поверхностного натяжения пленки, разделяющей жидкость и газ, для разных жидкостей варьируется в довольно широких пределах. Приведем несколько характерных примеров. При  $t = 20^\circ$  для воды  $\sigma = 72,8$  дин/см, для спирта — немного меньше,  $\sigma = 22,3$  дин/см, а для ртути — существенно больше,  $\sigma = 470$  дин/см. И вообще, для расплавленных металлов величина  $\sigma$  обычно велика, например для расплавленной платины ( $t = 2000^\circ\text{C}$ )  $\sigma = 1820$  дин/см.

Второй вопрос — это от каких термодинамических параметров зависит  $\sigma$ . Мы уже привыкли, что для газа давление  $p$  является функцией двух переменных — температуры и объема,  $p = p(T, v)$ . Здесь у нас по-другому: величина натяжения  $\sigma$  по своему определению не зависит от всей площади пленки  $\Sigma$  (в нашем упрощенном варианте рассмотрения — от длины всей ленты на рис. 48), так что остается только одна переменная — температура, т. е.

$$\sigma = \sigma(T).$$

Поэтому на плоскости  $\sigma-\Sigma$  (аналогичной  $p-V$ -плоскости, на которой в § 8 мы рисовали диаграммы для идеального газа) изотермы поверхностной пленки

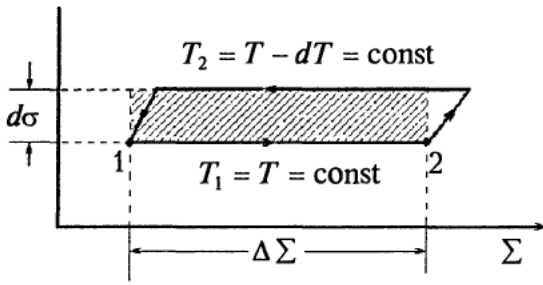


Рис. 49. Цикл Карно для поверхностной пленки в случае близких температур нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$

будут изображаться прямыми горизонтальными линиями (см. рис. 49). С повышением температуры величина  $\sigma$  (так же, как и скрытая теплота парообразования  $q$ , рассмотренная нами в п. 1 настоящего параграфа) уменьшается и при достижении критической температуры обращается в нуль (напомним, что при этой температуре исчезает различие между жидкой и газообразной фазами, в связи с чем исчезает и сама граница раздела между ними). С точки зрения кинетических представлений такое поведение зависимости  $\sigma(T)$  качественно объяснимо: с повышением интенсивности молекулярного движения в жидкости и особенно в прилегающем к ней насыщенном паре увеличивается частота взаимодействия молекул поверхности жидкости с молекулами газа, что приводит сразу к уменьшению той существующей вблизи поверхности раздела несбалансированности взаимодействия молекул друг с другом, о которой мы говорили в начале настоящего раздела (см. рис. 47) и которая являлась физической причиной возникновения поверхностного натяжения и определяла в конечном счете величину коэффициента  $\sigma$ .

Воспользуемся теперь рис. 49, чтобы решить одну (как это было обещано выше) характерную задачу, выявляющую термодинамические свойства поверхностной пленки, причем такую, в которой бы мы использовали как I, так и II начала термодинамики.

Пусть две изотермы, изображенные на этом рисунке,  $T_1 = \text{const}$  и  $T_2 = \text{const}$  выбраны близко друг от друга, так что

разность  $T_1 - T_2 = dT$  является бесконечно малой величиной, обозначаемой дифференциальным символом  $dT$ . Так как  $\sigma(T)$  является убывающей функцией температуры, то изотерма  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ) располагается выше изотермы  $T_1$ . Пусть в течение изотермического процесса  $T_1 = T$  из точки 1 в точку 2 площадь поверхностной пленки, разделяющей жидкую и газообразную фазы, растягивается на величину  $\Delta\Sigma$ . При этом, чтобы поддержать постоянство температуры пленки, к ней необходимо подвести количество тепла  $Q_1$ , величина которого при  $T = \text{const}$  вследствие элементарных соображений об аддитивности величин  $Q$  и  $\Sigma$  пропорциональна увеличению площади  $\Delta\Sigma$ ,

$$Q_1 = r \Delta\Sigma,$$

где  $r = r(T)$  — удельное количество тепла, которое необходимо подвести к пленке, чтобы гарантировать изотермичность процесса увеличения ее площади на  $1 \text{ см}^2$  (или на  $1 \text{ м}^2$ ). Из точки 2 перейдем с помощью адиабатического ( $\delta Q = 0$ ) процесса на изотерму  $T_2 = T - dT$ , вдоль которой совершим сжатие пленки с тем, чтобы из конечной точки этого сжатия при  $T_2 = \text{const}$  с помощью адиабатического процесса перейти в исходную точку 1 на изотерме  $T_1 = \text{const}$ .

Мы построили таким образом модельный цикл Карно, в котором нам известны точки 1 и 2 и две изотермы  $T_1$  и  $T_2$ , однако графиков и соответствующих им формул для адиабаты у нас в запасе нет. Но для того мы и выбрали две бесконечно близкие изотермы  $T_1 - T_2 = dT$ , чтобы воспользоваться теоремой Карно для бесконечно узкого цикла, не затрачивая сил на получение формул для адиабатического растяжения пленки (более того, если изотермический процесс квазистатического растяжения площади границы раздела фаз — это вполне реальное дело, так как температуры жидкости, газа и пленки совпадают, то что такое адиабата для одной пленки без обмена энергией с лежащей под ней жидкостью — это трудно представить себе даже в рамках мысленного эксперимента,



хотя с формальной точки зрения такой процесс не исключен).

Сложившаяся на рис. 49 ситуация поразительно напоминает ту, которую мы обсуждали в связи с проблемой фазовых переходов в предыдущем разделе и которая была связана с диаграммой, приведенной на рис. 45, и поэтому мы имеем право в полной мере воспользоваться всеми теми же рассуждениями, перенося их на случай пленки и соответственно изменяя буквенные обозначения. Итак, конкретный вид адиабат, исходящих из точек 1 и 2 изотермы  $T = \text{const}$  и соединяющих ее с изотермой  $T - dT = \text{const}$ , может сказаться лишь в членах, пропорциональных степени величины  $dT$  выше первой, и поэтому в пределе  $dT \rightarrow 0$  мы можем это замыкание изотерм произвести как угодно. Проще всего это сделать просто по вертикали, понимая, конечно, что на самом деле участки соединяющих изотермы адиабат — это скошенные отрезки и что ошибка в расчете площади, ограниченной бесконечно узким циклом Карно, будет определяться площадью двух прямоугольных треугольников, расположенных у точек 1 и 2, имеющих высоту  $d\sigma = \sigma'(T) dT \sim dT$ , пропорциональную  $dT$ , и соизмеримые с ней катеты, также пропорциональные первой степени  $dT$  (т. е. их площадь пропорциональна  $(dT)^2$ ).

Покажем теперь, что работа  $\Delta W$ , производимая бесконечно узким циклом Карно, пропорциональна только первой степени  $dT$  (или первой степени  $d\sigma$ ). Работы, производимые пленкой при изотермических процессах расширения и сжатия пленки на величину  $\Delta\Sigma$  при температурах  $T$  и  $T - dT$ , равны

$$W_{12}(T) = -\sigma(T) \Delta\Sigma,$$

$$\begin{aligned} W_{21}(T - dT) &= -\sigma(T - dT)(-\Delta\Sigma) = \\ &= \sigma(T - dT) \Delta\Sigma. \end{aligned}$$

Обозначая в соответствии с общепринятыми правилами

$$\sigma(T) - \sigma(T - dT) = d\sigma,$$

получаем для работы бесконечно узкого цикла Карно с условленной выше точностью (до первого порядка по величине

$d\sigma \sim dT$  включительно) очень простой ответ, изображаемый на рис. 49 площадью заштрихованной полоски:

$$\begin{aligned} \Delta W &= W_{12}(T) - W_{12}(T - dT) = \\ &= W_{12}(T) + W_{21}(T - dT) = \\ &= -\sigma \Delta\Sigma + (\sigma + d\sigma) \Delta\Sigma = -\Delta\Sigma d\sigma \end{aligned}$$

(отметим, что у нас  $d\sigma < 0$  и поэтому  $\Delta W > 0$ ). В соответствии со II началом термодинамики, записанном в форме теоремы о КПД цикла Карно,  $\eta = (T_1 - T_2)/T_1 = \Delta W/Q_1$ , имеем в нашем случае  $T_1 - T_2 = dT$

$$\frac{dT}{T} = \frac{-\Delta\Sigma d\sigma}{\Delta\Sigma r} = -\frac{d\sigma}{T},$$

откуда следует уравнение (конечно, дифференциальное)

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{r}{T},$$

позволяющее в принципе теоретически рассчитать температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma(T)$ .

Естественно, что для этого надо еще знать, как удельная величина  $r$  зависит от температуры, а затем уже решать дифференциальное уравнение для  $\sigma$ . Чтобы не залезать уже в математические проблемы этого решения, нам лучше остановиться на полученном выше общем результате для  $d\sigma/dT$ .

Можно, однако, и обратить задачу, как бы «вывернув» ее наизнанку: на рис. 50 дан полученный с помощью

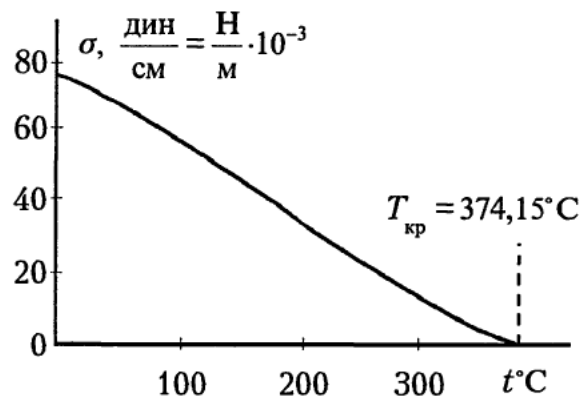


Рис. 50. Экспериментально полученный график зависимости коэффициента поверхностного натяжения воды от температуры



прямых измерений график температурной зависимости коэффициента  $\sigma$  для воды, с помощью которого можно легко определить величину производной  $d\sigma/dT$  (тем более, что этот график весьма напоминает прямую линию) и тем самым, не производя никаких «калорических» измерений, определить удельную теплоту образования единицы площади пленки  $\tau$ , которую уже использовать при решении других задач, связанных с той же поверхностной пленкой.

Мы рассматривали выше поверхностные явления, связанные с границей раздела между жидкой фазой и газом. Существуют и другие варианты границ: твердое тело—жидкость, твердое тело—газ, граница между несмешивающимися жидкостями (например, вода—керосин). С этими границами связаны поверхностные эффекты, сходные с рассмотренными выше, но имеющие некоторые специфические особенности. Не останавливаясь более на эффектах, связанных с границей раздела двух сред, рассмотрим некоторые явления, происходящие на границе сразу трех сред — твердого тела, жидкости и газа. При этом мы не только отвлечемся от эффектов, связанных с кристаллической структурой твердого тела, с неравноправностью направлений в пространственно упорядоченных системах и т. д., полагая их побочными, но и выберем простейший

геометрический вариант задачи: рассмотрим каплю жидкости на плоской поверхности «аморфного» твердого тела (например, стекла) и сосредоточим внимание на границе капли, соприкасающейся со всеми тремя средами.

Рассмотрим ситуацию, изображенную на рис. 51. Молекулы жидкости, находящиеся на поверхности у тройной границы, так же, как и находящиеся вдали от нее, стягиваются силами поверхностного натяжения, характерными для границы газа с жидкостью. Это как раз те силы, о которых мы говорили ранее. Коэффициент поверхностного натяжения, который мы обозначали буквой  $\sigma$  без индексов, теперь обозначим  $\sigma_{жг}$  (жидкость—газ). Эти силы, сокращая поверхность капли, отделяющую ее от газа, тянут тройную границу в направлении, касательном к верхней, «газовой» поверхности капли. Аналогично, поверхностные силы, возникающие на границе жидкости и твердого тела, стягивают поверхность раздела, причем эти силы характеризуются уже своим коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma_{тж}$  и направлены внутрь капли (влево вдоль границы твердого тела с жидкостью). И наконец, поверхность раздела газ—жидкость тоже стягивается (коэффициент поверхностного натяжения обозначим  $\sigma_{тг}$ , а сила направ-

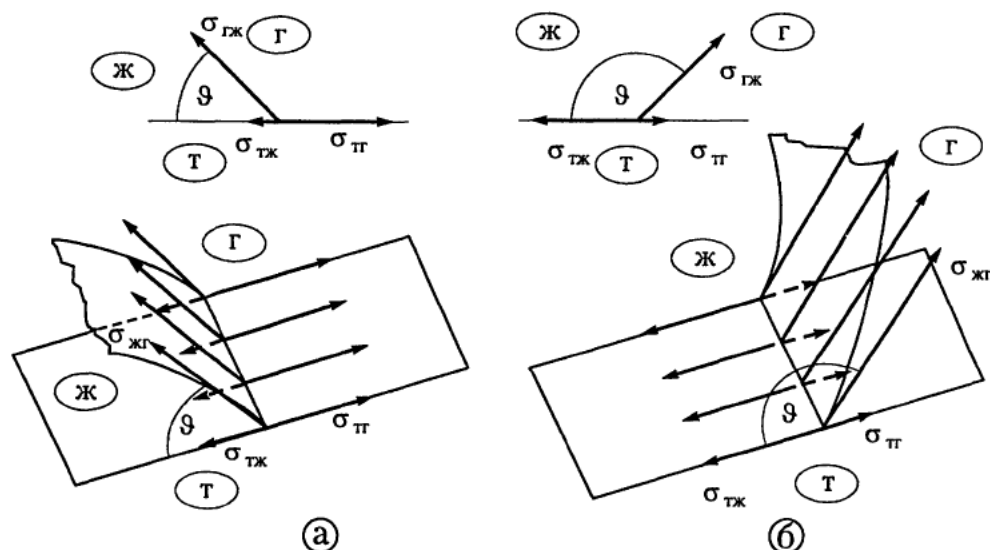


Рис. 51. Капля жидкости на плоской поверхности твердого тела и фрагмент границы трех сред: а) случай смачивающей твердое тело жидкости,  $\vartheta < 90^\circ$ ; б) случай несмачивающей твердое тело жидкости,  $\vartheta > 90^\circ$

влена вдоль границы вправо), т. е. атомы поверхности твердого тела, граничащего с газом, притягивая молекулы жидкости, как бы натягивают на себя пленку жидкости. Равновесное состояние капли определяется условием баланса этих сил: равнодействующая сила, приложенная к 1 см тройной границы в направлении, в котором эта граница может смещаться (вдоль фиксированной плоской границы твердого тела), должна быть равна нулю,

$$\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{жг}} \cos \vartheta.$$

На рис. 51 изображены две ситуации. Вариант 51, а — это случай, когда краевой угол  $\vartheta$  является острым,  $0 \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2}$ . Это случай стягивающей поверхность твердого тела жидкости ( $\sigma_{\text{тг}} > \sigma_{\text{жг}}$ ). Соотношение трех величин  $\sigma$  может быть и таким, как это изображено на рис. 51, б, когда краевой угол  $\vartheta$  тупой,  $\frac{\pi}{2} \leq \vartheta \leq \pi$ . Это случай несмачивающей жидкости ( $\sigma_{\text{тг}} < \sigma_{\text{тж}}$ ). Если же  $\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} \geq \sigma_{\text{жг}}$ , то угол  $\vartheta = 0$ , и тогда говорят о полном смачивании, а в случае  $\sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{тг}} \geq \sigma_{\text{жг}}$  краевой угол  $\vartheta = \pi$  ( $180^\circ$ ), и тогда говорят о полном несмачивании жидкостью данного твердого тела.

К первому случаю,  $\vartheta \approx 0$ , близки такие сочетания, как чистое стекло с водой, а еще лучше — со спиртом или эфиром, металлическая поверхность с керосином (керосин как бы покрывает пленкой металл, «залезая» во все щели, чем пользуются в быту при разъединении прижавевших друг у другу деталей замков, гаек с болтами и т. д.). Ко второму, когда  $\vartheta \approx 180^\circ$ , — ртуть на стекле или каком-либо неметаллическом покрытии (мелкие ее капли собираются прямо в шарики). Естественно, что выше речь шла о чистых поверхностях, химически не взаимодействующих друг с другом и не растворяющихся друг в друге. Любые их загрязнения меняют эффекты (например, засаленное стекло будет уже отталкивать воду), и поэтому эти случаи требуют уже более детального и конкретного анализа.

Заметим, наконец, что величина краевого угла  $\vartheta$ , определяемая исключительно межмолекулярным взаимодействием

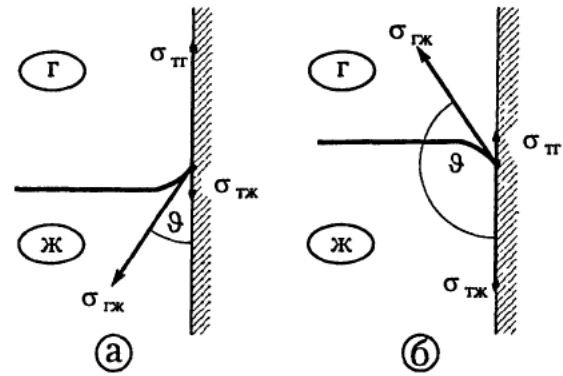


Рис. 52. Краевой угол на границе соприкосновения жидкости со стенкой сосуда: а) случай смачивающей стенку жидкости; б) случай несмачивающей стенку жидкости

трех наших сред, выраженным в конечном счете через несложное соотношение между коэффициентами  $\sigma_{\text{тг}}$ ,  $\sigma_{\text{тж}}$  и  $\sigma_{\text{жг}}$ , не зависит от того, как расположена тройная граница в пространстве, является ли она границей капли на плоскости, как на рис. 51, или капли, висящей на оконном стекле, или границей жидкости со стенкой сосуда, как это показано на рис. 52.

Силы притяжения к Земле, конечно, влияют на общую ситуацию: они определяют внешнюю форму всей капли или форму поверхности жидкости в сосуде, но в точках соприкосновения жидкости с твердым телом определяющими величину краевого угла являются только соотношения между тремя коэффициентами поверхностного натяжения, так как в «гравитационном» отношении примыкающие к этой границе молекулы трех сред находятся в одинаковых условиях.

Используем теперь изложенные выше представления для объяснения своеобразных явлений, связанных с заполнением жидкостью узких щелей и тонких трубок. Это так называемые капиллярные явления, широко распространенные в природе и играющие большую роль как в неорганическом мире, так и во многих биологических процессах. Мы остановимся, как это делали и раньше, только на одном простом, но модельном примере и на нем постараемся достаточно подробно рассмотреть характерные особенности этих явлений.

Итак, пусть мы имеем в своем распоряжении тонкостенную трубку (толщина стенки трубки не влияет на рассматриваемое нами явление, она может быть любой, просто тонкостенные трубки проще рисовать — в виде двух, а не двух пар линий) из смачивающегося жидкостью (водой или спиртом) материала (для определенности — стеклянную трубку) радиуса  $r$ , который будем считать малым, с тем чтобы по возможности свести на нет влияние сил притяжения к земле на формирование границы раздела между жидкостью и газом внутри трубки (т. е. чтобы эта граница определялась исключительно за счет сил поверхностного натяжения). Такую тонкую трубку обычно называют капилляром. Опустив его вертикально в жидкость, мы обнаружим ситуацию, изображенную схематично на рис. 53: поверхностные силы будут втягивать жидкость внутрь капилляра до тех пор, пока вес образующегося столбика жидкости не уравнивает эти молекулярные силы.

Произведем несложный расчет этого эффекта. Пусть  $\vartheta$  — краевой угол

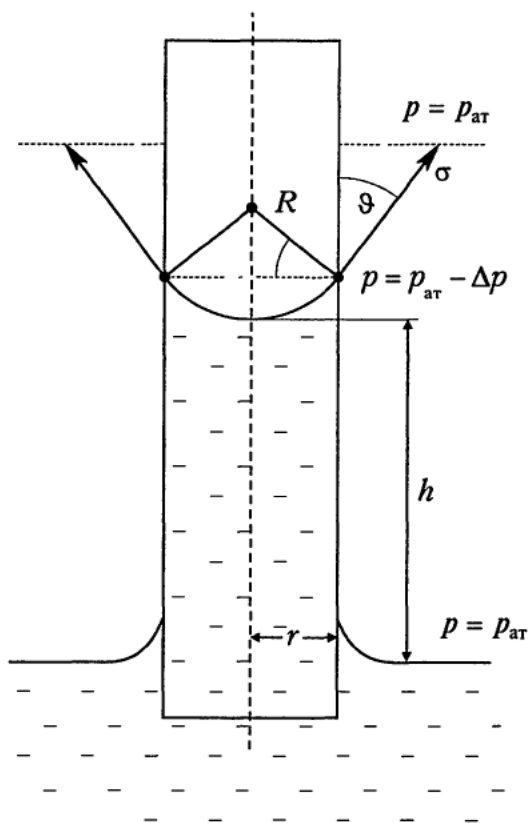


Рис. 53. К расчету высоты подъема по капилляру смачивающей его жидкости

смачивающей стекло жидкости (для воды или спирта можно считать  $\vartheta \cong 0$ ),  $\sigma$  — коэффициент ее поверхностного натяжения (мы снова, как и раньше, обозначим  $\sigma_{жг} = \sigma$ ), пусть  $\rho$  — плотность жидкости и  $h$  — та высота, на которую поднялась жидкость в капилляре. Сила поверхностного натяжения, стягивающая поверхность жидкости, в расчете на единицу длины ее границы (эта граница в данном случае имеет вид окружности радиуса  $r$  — внутреннего радиуса капилляра) равна  $\sigma$  и направлена под углом  $\vartheta$  по отношению к вертикальной стенке капилляра. Ее горизонтальная составляющая  $\sigma \sin \vartheta$  компенсируется реакцией жесткой стенки, а вертикальная проекция  $\sigma \cos \vartheta$  является той силой, которая втягивает жидкость в капилляр. Если мы умножим эту величину  $\sigma \cos \vartheta$  на длину границы жидкости, т. е. на  $2\pi r$ , то получим общую силу, которая «тянет» жидкость вверх по трубке. При достижении равновесия эта сила должна быть скомпенсирована весом столбика жидкости с высотой  $h$  и площадью поперечного сечения  $\pi r^2$ , т. е. величиной  $\pi r^2 h \rho g$ , где  $g$  — ускорение силы тяжести (так как мы считаем капилляр тонким и  $r \ll h$ , при определении веса столбика жидкости мы пренебрегаем неточностью, связанной с тем, что верхняя его граница не является плоской). Таким образом, имеем

$$\pi r^2 h \rho g = 2\pi r \sigma \cos \vartheta,$$

откуда для высоты подъема уровня жидкости по капилляру получаем

$$h = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{r \rho g}.$$

Обратимся теперь к форме мениска — поверхности, разделяющей жидкость и газ внутри капилляра. При произвольном диаметре трубки эта поверхность может иметь сложную геометрическую форму (с уплощением в центральной части и т. п.), но если трубка узкая, то у нас не остается иной возможности, как положить, что эта поверхность представляет собой кусочек сферы (отклонение от сферичности можно учесть уже как

малую поправку). Обозначив радиус этой сферы буквой  $R$ , будем иметь в соответствии с рис. 53:

$$R = \frac{r}{\cos \vartheta},$$

где  $\vartheta$  — краевой угол (для случая  $\vartheta = 0$  имеем  $R = r$ , т.е. внутри капилляра поверхность жидкости представляет полусферу), и формула для максимальной высоты подъема жидкости по капилляру приобретает вид

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}.$$

Рассмотрим теперь, как меняется давление в жидкости, вошедшей в капилляр. Внешнее атмосферное давление на поверхности жидкости, как на основном ее уровне, так и на высоте  $h$  над ним, где располагается мениск, одинаково и равно  $p_{\text{атм}}$ . Давление жидкости (под ее поверхностью) на всей горизонтальной плоскости основного уровня тоже равно  $p_{\text{атм}}$  (по закону Паскаля), а значит, и давление жидкости внутри капилляра на этом же уровне есть тоже  $p_{\text{атм}}$ . По мере поднятия по капилляру давление жидкости в нем должно убывать по чисто гидростатическим соображениям: на высоте  $x$ , такой что  $0 \leq x \leq h$ , это давление должно уменьшиться на величину  $\rho g x$ , на высоте же мениска ( $x = h$ ) разность между атмосферным давлением над границей раздела и давлением жидкости под ней составит величину

$$\Delta p = p_{\text{атм}} - p = \rho g h = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{r} = \sigma \frac{2}{R}.$$

Мы получили, таким образом, что сферическая граница раздела создает за счет сил поверхностного натяжения избыточное давление в сторону центра сферы, величина которого определяется написанной выше формулой. Этот результат был установлен выдающимся французским физиком и математиком Пьером Лапласом в 1806 году. Заметим, что согласно формуле Лапласа величина  $\Delta p$  зависит (помимо, конечно,  $\sigma$ ) только от радиуса сферической поверхности и не

зависит от того, является ли эта поверхность раздела полусферой, малым кусочком сферы или всей сферой целиком.

Напомним, что именно об этом давлении, создаваемом сферической границей двух фаз, мы говорили в п. 1 настоящего параграфа, когда рассматривали физические явления, связанные с процессом кипения воды (на рис. 43 это давление обозначено  $\Delta p_{\sigma}$ ). Для относительно крупных пузырей пара эта поправка к давлению внутри него мала, но она возрастает с уменьшением  $R$ , и для очень маленьких пузырьков может быть значительной и уже сравнимой с долей  $p_{\text{атм}}$ . Возможность перегреть воду выше  $t_{\text{кип}}$  связана с тем, что хотя при  $t = 100^{\circ}\text{C}$  давление насыщенного пара воды равно  $p_{\text{атм}}$ , добавочное поверхностное давление  $\Delta p$  не дает разрастаться очень мелким пузырькам, всегда имеющимся в воде, если их радиус меньше определенного критического размера.

Мы рассмотрели выше самую простую реализацию капиллярных явлений — поднятие жидкости в прямом капилляре, длина которого сверху ничем не ограничена. Остановимся на некоторых явлениях, происходящих в изогнутых и коротких трубках, к примеру изображенных на рис. 54 (для простоты будем полагать, что угол  $\vartheta = 0$ ). Капилляр 1 нами уже рассмотрен. Угол между границей жидкости и стенкой трубки в случае полного смачивания равен нулю, а радиус мениска совпадает с радиусом капилляра. Если мы возьмем капилляр 2, длина которого меньше  $h$ , то, конечно, никакого фонтана до высоты  $h$  из него не забьет, а просто на его конце установится мениск с радиусом  $R = r/\cos \alpha$  (угол  $\alpha < \pi/2$ ), обеспечивающий тот перепад давления, который определяется высотой капилляра,

$$\Delta p_x = \rho g x = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma}{r} \cos \alpha.$$

В капиллярах 3 и 4 будут точно такие же мениски (так как давление на высоте  $x$  одинаково во всех трех случаях), но сами они будут просто по-разному ориентированы в пространстве. Конец капилляра 5

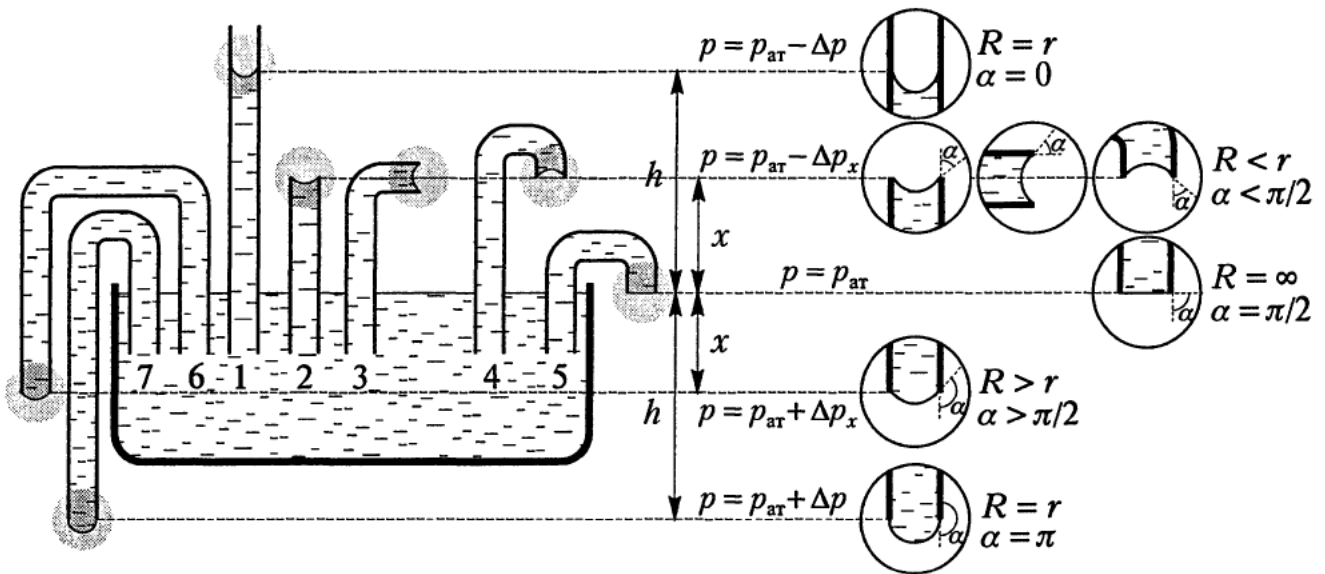


Рис. 54. Капиллярные явления в изогнутых и коротких тонких трубках. Угол смачивания  $\vartheta = 0$ , внутренний радиус трубок  $r$

находится на уровне  $x = 0$ . Мениск в нем будет плоским (так как  $\Delta p_x = 0$ ), т.е.  $R = \infty$ . Если же конец капилляра удастся опустить ниже уровня жидкости (капилляр б), то на нем возникает мениск, выпуклый наружу. Добавочное давление, которое он создает, будет определяться уже написанной выше формулой для  $\Delta p_x$ , и будет направлено тоже вверх, но зато внутрь жидкости, а не вне ее, как в случаях 1–4. Позиция 7 — это предельное положение ( $\alpha = \pi$ ,  $R = r$ ,  $\Delta p = \rho gh$ ), когда жидкость из этого сифона еще не течет: столб жидкости высотой  $h$  удерживается полусферической поверхностной пленкой. Еще чуть-чуть, и она начнет отрываться от конца трубки в виде капель.

Скажем несколько слов о ситуации, когда жидкость не смачивает материал капилляра, в частности, ртуть и стекло, когда можно считать  $\vartheta \cong \pi$ , т.е. полное несмачивание. В этом случае (рис. 55) стеклянный капилляр будет выталкивать из себя ртуть, и она остановится на глубине  $h$ , которая определяется той же формулой Лапласа ( $h = \Delta p / \rho h$ ), так как в узком капилляре поверхность раздела ртути с воздухом с большой степенью точности можно считать полусферой радиуса  $r$ .

Чтобы не создавалось впечатления, что капиллярные явления связаны с тон-

кими трубками, рассмотрим простой случай, изображенный на рис. 56. Две большие параллельные пластины, между которыми имеется узкая щель ширины  $2r$ , опущены в жидкость, которая их смачивает. «Мениск» имеет вид корытца — горизонтальной цилиндрической поверхности. Если мысленно вырезать из этой системы полоску шириной 1 см, то для расчета высоты подъема жидкости в щели можно воспользоваться рис. 53, полагая теперь, что там изображено поперечное сечение не трубки, а пары параллельных пластин. Для «подъемной» силы имеем (длина границы  $2 \times 1$  см)  $2\sigma \cos \vartheta$ , для веса столба жидкости высотой  $h$ , шириной 1 см и толщиной  $2r$  имеем  $2rh\rho g$ .

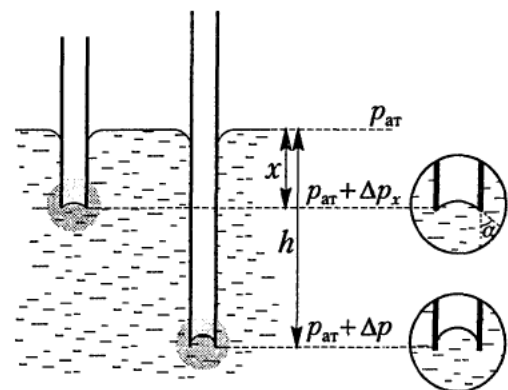


Рис. 55. Капиллярные явления, возникающие при погружении тонкой стеклянной трубки в ртуть



Приравнивая эти выражения, получаем сразу для высоты  $h$  и лапласовского давления формулы

$$h = \frac{\sigma \cos \vartheta}{r \rho g} = \frac{\sigma}{\rho g R}, \quad \Delta p = \rho g h = \frac{\sigma}{R}.$$

Более сложные в геометрическом отношении случаи мы рассматривать не будем.

В заключение этого раздела скажем несколько слов о мыльных пузырях. Мы все знаем их с детства и радуемся их радужным оттенкам. Возникновение этих цветов связано со сложением электромагнитных волн, отражаемых наружной и внутренней поверхностями пузыря и имеющих в видимом диапазоне длину порядка  $5000 \text{ \AA}$ . Иными словами, толщина цветного мыльного пузыря — это тысячи ангстрем, а толщина поверхностной пленки в тысячу раз меньше (порядка радиуса взаимодействия между молекулами жидкости). Таким образом, мыльный пузырь — это не одна, а две поверхности пленки, наружная и внутренняя, между

которыми находится жидкость, и поэтому давление внутри пузыря определяется удвоенной величиной  $\Delta p$  Лапласа, при  $R_{\text{внеш}} \cong R_{\text{внутр}} = R$  — радиус пузыря.

### 3. Равновесное электромагнитное излучение

В этом разделе мы рассмотрим задачу, являющуюся одной из самых красивых в теоретической физике. И дело не только в том, что, имея в своей формальной основе систему из невзаимодействующих друг с другом гармонических осцилляторов, эта задача допускает точное в математическом отношении аналитическое решение (что само по себе уже чрезвычайно привлекательно), — ее рассмотрение сыграло существенную роль в становлении основ квантовой механики и теории поля, статистической физики в современном ее понимании и, конечно, в окончательном осознании принципов макроскопической термодинамики. Оставаясь в рамках нашего жанра, мы рассмотрим ниже только одну из проблем, связанных с этой системой, имеющую отношение к макроскопическим проявлениям ее свойств в случае, когда система находится в состоянии термодинамического равновесия с окружающими телами. Сразу отметим, что эта система не является «молекулярной» (в том смысле, что она не состоит из молекул какого-либо вещества), так что в раздел молекулярной физики она входит не совсем по праву. Но, находясь в состоянии термодинамического равновесия с окружающими макроскопическими системами, состоящими из молекул и атомов, она оказывается тоже термодинамической системой со всеми присущими ей необходимыми признаками и свойствами.

Определим сначала рассматриваемую систему в чисто теоретическом плане, освобожденном от побочных деталей и несущественных в нашем случае обстоятельств. Предположим (рис. 56), что мы имеем полость объема  $V$ , внутри которой нет частиц газа (физический, точнее лабораторный, вакуум). Стенки полости — это твердое тело, система, состоящая из

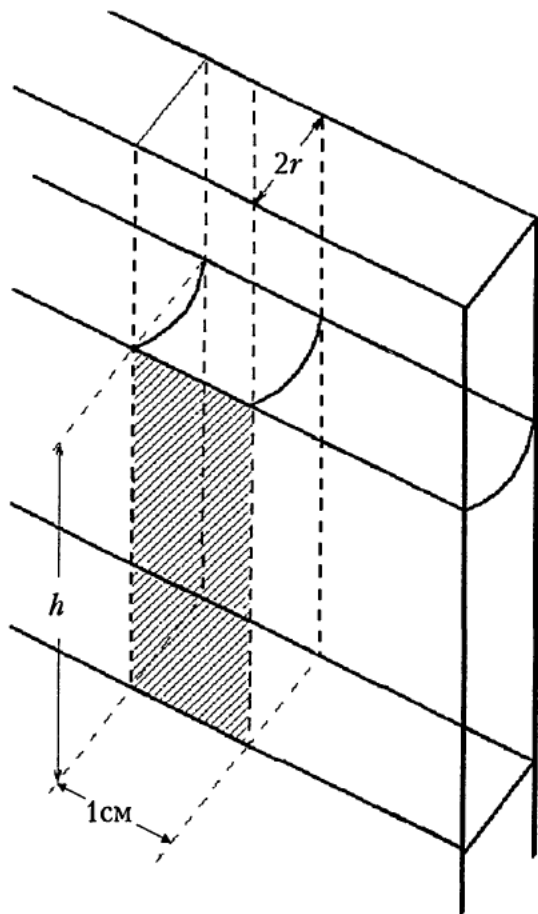


Рис. 56. Капиллярные явления в щели между двумя пластинами



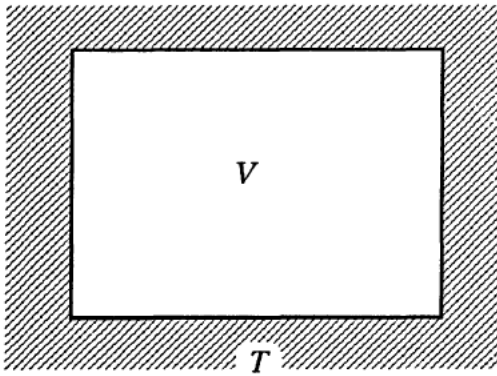


Рис. 57. Полость, заполненная электромагнитным излучением

многих частиц (атомов), т.е. это термодинамическая система. В состоянии равновесия она характеризуется определенными значениями термодинамических характеристик, в том числе (что для нас только и важно) определенным значением температуры  $T$ . Внутренняя поверхность этого твердого тела, находясь в тепловом хаотическом движении, излучает внутрь полости электромагнитные волны и, естественно, поглощает (частично или полностью) падающие на стенки волны. При достижении термодинамического равновесия, когда все процессы излучения и поглощения уравниваются друг друга, мы получим две термодинамические системы: полость, заполненная равновесным электромагнитным излучением, свойствами которого мы собственно и интересуемся, и стенки, которые необходимы, чтобы фиксировать определенное значение объема  $V$ , которые играют роль термометра и которые ввиду отсутствия к ним дальнейшего интереса мы можем выбрать достаточно произвольно. Очень часто эти стенки выбираются абсолютно «черными» (конечно, это только модель), т.е. такими, которые поглощают целиком падающее на них электромагнитное излучение, но зато и излучают волны всех частот по всем направлениям, причем при достижении равновесного состояния каждый кусочек стенки излучает в любом направлении ровно столько, сколько на него по этому направлению падает. И это относится к любой из частот электромагнитного излучения. Все это — не какое-то

новое требование или гипотеза: напомним (см. § 4, п. 2), что условие термодинамического равновесия включает требование отсутствия потоков любого типа, т.е. все существующие в системе потоки должны быть в среднем скомпенсированы (флуктуации в потоках, плотностях и других характеристиках излучения, естественно, при этом не исключаются).

Наконец, для исследования свойств образовавшегося в полости равновесного электромагнитного излучения необходимо какую-то часть его вывести наружу, с тем чтобы исследовать это излучение вне системы, или вставить внутрь прибор, который для тех же исследований будет также отбирать часть излучения. Так как для теоретического исследования системы обе эти возможности эквивалентны, лишь бы уходящее из системы излучение составляло малую его часть, чтобы не нарушалась общая равновесная ситуация в системе, проще всего предположить, что в стенке полости имеется маленькая дырочка, через которую электромагнитное излучение выходит наружу и там становится доступным (в достаточно удобных лабораторных условиях) для проверки исследований спектрального состава, распределения инденсивности излучения по его частотам и т.д.

Описанная выше система «электромагнитное излучение в полости» — это, конечно, условная идеализированная модель реальной ситуации (как, впрочем, и все рассматриваемые в теоретическом плане системы, вспомним § 8 — идеальный газ под поршнем). Чтобы не быть голословными, приведем один пример реальной системы, в которой электромагнитное излучение в термодинамическом отношении играет существенную роль: атмосфера звезды (включая наше Солнце) — это раскаленное ионизированное газоподобное вещество, интенсивно излучающее и поглощающее электромагнитное излучение; при существующих в этой плазме высоких температурах роль излучения в общем энергетическом балансе оказывается существенной, а процессы излучения и поглощения

оказываются столь интенсивными, что равновесие между излучением и веществом, т.е. между электромагнитными волнами и ионами (их совокупность в данном случае играет роль наших модельных стенок), устанавливается в каждой локальной области практически сразу; среда непрозрачна по отношению к электромагнитному излучению, но с границы раскаленной атмосферы часть этого электромагнитного излучения уходит в пространство Вселенной, доходит до Земли и становится источником информации об этой звезде (помимо этого примера существует много чисто земных систем, имеющих отношение к рассматриваемому вопросу).

Чтобы продолжить исследование нашей системы, необходимо привлечь дополнительный (в смысле не термодинамический) материал, касающийся рассматриваемого электромагнитного излучения. Мы просто позаимствуем его из других разделов физики (из оптики и атомной физики), не приводя подробной аргументации и беря эти сведения, так сказать, в долг.

Итак, электромагнитное излучение — это волны согласованных друг с другом напряженностей электрического и магнитного полей, имеющие форму синусоид (гармонические колебания полей) и распространяющиеся в вакууме со скоростью света  $c$ , равной 300 000 км/с ( $c \cong 3 \cdot 10^8$  м/с =  $3 \cdot 10^{10}$  см/с). Длина волны  $\lambda$  и частота  $\nu$  (напомним, что  $c = \lambda\nu$ ) в неограниченном пространстве могут быть любыми: для радиоволн длина волны измеряется в метрах и километрах, область видимого человеческого глазом света — это  $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$  см), а длина волны рентгеновского излучения измеряется в ангстремах и его долях (т.е. может быть меньше размеров атома).

Оказалось, что энергия, необходимая для возбуждения каждой отдельной монохроматической (т.е. с заданной величиной  $\nu$ ) волны  $E(\nu)$  не может быть произвольной, как к этому мы привыкли в обычной механике, а должна быть кратной величине  $\nu$  с коэффициентом  $h$ , име-

ющим универсальное значение для всех электромагнитных волн,

$$E(\nu) = h\nu \cdot n,$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$  — целое число. Это фундаментальное открытие было сделано в 1900 году великим немецким физиком-теоретиком Максом Планком. Оно не только вскрыло закономерности электромагнитного излучения, но и послужило в дальнейшем основой построения квантовой механики, являющейся фундаментом всех современных представлений о структуре микромира (молекул, атомов, ядер, элементарных частиц, их внутренней структуры и т.д.). Если частоту  $\nu$  измерять не в герцах (не числом колебаний в секунду), а в радианах в секунду  $\omega = 2\pi\nu$  (круговая частота), то введенную Планком универсальную постоянную  $h$  можно записать в несколько ином виде, используемом теперь повсеместно, именно, положим

$$h\nu = \hbar\omega,$$

тогда постоянная Планка  $h$  «перечеркнутое» будет равна

$$\hbar \cong 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}.$$

Минимальная величина изменения энергии  $\hbar\omega$  получила название кванта электромагнитного излучения и в соответствии с идеологией квантовой теории носителем этой энергии объявляется частица, называемая фотоном.

Так как электромагнитные волны как реализация собственных колебаний электромагнитного поля не взаимодействуют друг с другом и в пространстве полости проходят сквозь нее не видоизменяясь, соответственно и фотоны не рассеиваются друг на друге, т.е. образуют настоящий идеальный газ (только не из частиц-молекул, а из колебаний электромагнитного поля, из своеобразных гармонических осцилляторов).

Далее, так как электромагнитные волны, поглощаясь (или отражаясь) стенкой, естественно, оказывают на нее давление, и фотоны, падая на стенку, также оказывают на нее силовое давление. А это

значит, что фотон как частица несет с собой количество движения — имеет импульс. В механике Ньютона мы привыкли писать для импульса  $p = mv$ , где  $m$  — масса частицы,  $v$  — ее скорость. Скорости всех фотонов одинаковы — это скорость света  $c$ . Остановить фотон, чтобы его «взвесить», — бессмысленно, так как «покоящихся» фотонов не бывает: и энергия, и импульс такого «фотона» равны нулю ( $\omega = 0$ ). Так что привычная формула для импульса в данном случае неприменима.

В начале XX века помимо открытия Планка было сделано еще одно великое открытие, также коренным образом перевернувшее устоявшиеся до этого представления: было установлено, что частицы, двигающиеся со скоростями, сопоставимыми со скоростью света  $c$ , не подчиняются законам механики Ньютона, в частности, формулы  $p = mv$ ,  $E_p = mv^2/2 = p^2/2m$  и т.д. просто неверны. Это было установлено замечательным нидерландским физиком-теоретиком Хендриком Лоренцом в 1904 г. и затем представлено в виде специальной теории относительности Альбертом Эйнштейном в 1905 г. В частности, формула, связывающая энергию частицы с ее импульсом (в механике Ньютона эта связь имеет вид  $E_p = p^2/2m$ ) для любых его значений имеет универсальный вид

$$E_p = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

Отсюда, в частности, следует, что если частица покоится, т.е. если  $p = 0$ , то ее энергия (так называемая энергия покоя) определяется известным соотношением

$$E_0 = mc^2,$$

где  $m$  — масса покоя частицы, имеющая тот же физический смысл, что и масса в механике Ньютона. Из этой же формулы следует, что для фотона, который массы покоя не имеет (при  $p = 0$  фотона просто нет, следовательно энергия покоя фотона  $E_0 = mc^2 = 0$ ), энергия  $E_p$  пропорциональна первой степени модуля импульса

$$E_p = pc,$$

а так как согласно квантовым представлениям  $E_p = \hbar\omega$ , импульс фотона пропорционален его частоте

$$p = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{h\nu}{c}.$$

Мы ограничимся только приведенными выше, так сказать «справочными» сведениями о природе электромагнитного излучения, так как для термодинамического исследования равновесного излучения нам большего не потребуется.

Выясним теперь, какими термодинамическими параметрами мы можем изначально оперировать в отношении к равновесному излучению. Объем системы  $V$  определяется расположением стенок, и тут ничего нового для нас нет, кроме разве того, что  $V$  — это единственный аддитивный внешний параметр системы (для газа их было два —  $N$  и  $V$ ), так как число фотонов никто заранее определить и в дальнейшем закрепить не может: электромагнитные волны рождаются и поглощаются стенками полости независимо от нас, и общее число фотонов  $N$  в полости, определяемое как их среднее значение, зависит от температуры стенок и, конечно, пропорционально объему системы,

$$N = N(T, V) = Vn(T).$$

Далее, так как излучение равновесное (т.е. находится в состоянии термодинамического равновесия со стенками), его температура как температура термодинамической системы должна совпадать с температурой стенок  $T$ , и вопрос (который в начале XX века был весьма болезненным) о том, что такое температура равновесного излучения решается сам собой.

Наконец, в соответствии с общими положениями макроскопической теории (см. § 5, п. 2б) мы должны определить, что такое уравнение состояния рассматриваемой системы (напомним, что для газа это было  $p = p(T, V, N) = p(T, v)$ ), а для этого необходимо рассмотреть вопрос о давлении электромагнитного излучения на находящиеся с ним в состоянии термодинамического равновесия стенки. Чтобы

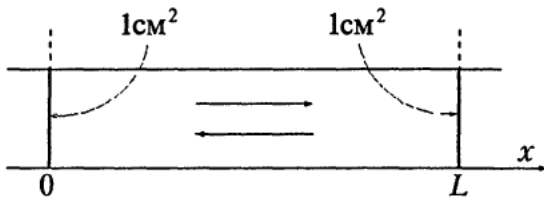


Рис. 58. Модель одномерной системы, заполненной электромагнитным излучением

не утруждать читателя вычислением интеграла по трехмерному пространству (для этого нам пришлось бы сделать еще одно математическое дополнение), рассмотрим эту проблему на упрощенном примере одномерной системы, обобщив затем получающийся результат на случай пространства трех измерений, т.е. рассмотрим электромагнитное излучение, находящееся не в трехмерной полости (см. рис. 57), а как бы внутри лазерной трубки (рис. 58) длиной  $L$ , концы которой, расположенные на уровнях  $x = 0$  и  $x = L$ , представляют, к примеру, абсолютно черные перегородки, имеющие температуру  $T$ .

Выберем бесконечно малый интервал частот  $(\omega, \omega + d\omega)$  и обозначим  $n_\omega$  спектральную (определенную для каждой из частот  $\omega$ ) плотность числа фотонов, такую что величина

$$dN_\omega = n_\omega \cdot d\omega$$

представляет собой среднее число фотонов равновесного электромагнитного излучения с частотами в диапазоне  $(\omega, \omega + d\omega)$  в расчете на  $1 \text{ см}^3$  системы.

Теперь, так как в одномерной системе фотоны могут двигаться только вдоль оси  $x$ , в равновесном случае половина их летит слева направо, половина — в обратном направлении, т.е.

$$n_\omega^{(+)} = n_\omega^{(-)} = \frac{1}{2} n_\omega.$$

Все фотоны, летящие по направлению к стенке  $x = L$ , в течение времени  $t = L/c$  упадут на нее (то же справедливо в отношении стенки  $x = 0$ ). Если, как это указано на рис. 58, площадь стенки  $x = L$  равна  $1 \text{ см}^2$ , т.е. объем системы  $V = 1 \text{ см} \cdot L$ , то это число фотонов равно

$$V n_\omega^{(+)} d\omega = 1 \text{ см}^2 \cdot L \frac{n_\omega}{2} d\omega = t c \frac{n_\omega}{2} d\omega.$$

Если, для конкретности, эта стенка абсолютно «черная», то за одну секунду она поглотит  $(c n_\omega / 2) d\omega$  фотонов с частотами в диапазоне  $(\omega, \omega + d\omega)$ . Эти фотоны, импульс каждого из которых равен  $\hbar\omega/c$ , в результате неупругого удара о стенку (т.е. полного поглощения стенкой) передадут ей за секунду количество движения, равное

$$\frac{\hbar\omega}{c} c \frac{n_\omega}{2} d\omega = \frac{1}{2} \hbar\omega n_\omega d\omega = \frac{1}{2} \rho_\omega d\omega,$$

где произведение энергии фотона  $\hbar\omega$  на плотность их числа  $n_\omega$

$$\rho_\omega = \hbar\omega n_\omega$$

есть спектральная плотность энергии фотонного газа, такая что  $\rho_\omega d\omega$  — это энергия равновесного излучения с частотами  $(\omega, \omega + d\omega)$  в расчете на  $1 \text{ см}^3$  системы.

Вспомним теперь, что изменение количества движения за секунду — это сила, причем в нашем случае эта сила является нормальной по отношению к стенке (фотоны падают под прямым углом к ее поверхности), а сила, приходящаяся на  $1 \text{ см}^2$  площади — это давление. Таким образом, давление, создаваемое падающими на стенку  $x = L$  фотонами с частотами  $(\omega, \omega + d\omega)$ , будет равно

$$(dp)_{\text{пад}} = \frac{1}{2} \rho_\omega d\omega.$$

Через время  $t = L/c$  все фотоны, содержащиеся в «одномерной» полости  $0 \leq x \leq L$  будут поглощены стенками  $x = L$  и  $x = 0$ . Но система не окажется пустой: так как она находится в состоянии термодинамического равновесия с этими стенками, они за это время излучат в том же диапазоне частот  $(\omega, \omega + d\omega)$  точно то же количество излучения, так что суммарная плотность  $n_\omega = n_\omega^{(+)} + n_\omega^{(-)}$  будет иметь все время одно и то же равновесное значение, а встречные потоки фотонов в направлениях к стенкам  $x = L$  и  $x = 0$ , изображенные на рис. 58 противоположно направленными стрелками, будут равны друг другу и взаимно компенсироваться.

Теперь заметим, что испускаемые стенкой (или отражаемые ею — это в равновесном случае все равно) фотоны с частотами  $(\omega, \omega + d\omega)$ , создающие их обратный поток, по величине равный падающему, как бы «отталкиваются» от стенки и тем самым создают точно такую же силовую реакцию на нее, что и фотоны из падающего потока, поэтому

$$(dp_\omega)_{\text{изл}} = (dp_\omega)_{\text{пад}},$$

и общее давление, создаваемое всеми фотонами с частотами  $(\omega, \omega + d\omega)$ , будет равно

$$\begin{aligned} dp_\omega &= (dp_\omega)_{\text{пад}} + (dp_\omega)_{\text{изл}} = \\ &= 2 (dp_\omega)_{\text{пад}} = \rho_\omega d\omega. \end{aligned}$$

Термодинамическое давление  $p$  — это давление, создаваемое всеми фотонами равновесного излучения с любыми частотами от нуля до бесконечности, т. е.

$$p = \int dp_\omega = \int_0^\infty \rho_\omega d\omega = u,$$

где  $u$  — средняя (т. е. термодинамическая) плотность энергии равновесного электромагнитного излучения в расчете на  $1 \text{ см}^3$  системы, т. е.

$$u = \mathcal{E}/V \quad \text{или} \quad \mathcal{E} = Vu.$$

Мы получили, таким образом, что если бы нам пришлось жить в одномерном мире, то давление равновесного излучения на стенки было бы равно плотности его энергии.

В трехмерном случае этот результат несколько видоизменяется (но идея его получения остается прежней). Можно угадать его, используя чисто качественные рассуждения: (1) так как оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  в равновесном случае совершенно равноправны, и средние величины встречных потоков фотонов в этих направлениях тоже одинаковы, давление на все стенки будет всюду одним и тем же (своеобразный закон Паскаля для равновесного излучения); (2) но в каждом из этих направлений  $x$ ,  $y$  или  $z$  летит  $1/3$  всех фотонов для каждой из частот  $\omega$ ,

поэтому общая спектральная плотность их числа  $n_\omega$  в три раза больше той плотности  $n_\omega(1)$ , которая фигурировала в одномерной задаче,  $n_\omega = 3n_\omega(1)$ ; (3) так как энергия фотона  $\hbar\omega$  не зависит от направления его импульса, отсюда сразу следует, что и общая плотность энергии  $u$  в три раза превышает ту плотность энергии, которая фигурировала в одномерной задаче, т. е.  $u = 3u(1)$ , и мы получаем, что давление излучения на стенки в трехмерной системе равно  $1/3$  плотности энергии равновесного излучения

$$p = \frac{1}{3}u.$$

Конечно, приведенное рассуждение не совсем точно, так как движущийся под углом к какой-либо стенке фотон нельзя представить как три фотона, летящих в направлении осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  и падающих на разные стенки под прямыми углами. Но это как раз тот редкий случай, когда качественное рассуждение дает правильный результат, для безупречного получения которого не требуется новых идей, а необходимо, как мы сказали ранее, использовать более сложную математическую процедуру, связанную с интегрированием по трехмерному пространству  $(x, y, z)$ .

Заметим теперь, что плотность энергии  $u$ , а значит и давление  $p$ , не зависят от объема системы  $V$  (это получилось вследствие того, что спектральная плотность числа фотонов  $n_\omega$  не зависела от  $V$ ), так что единственный термодинамический параметр, от которого может зависеть давление равновесного излучения — это температура  $T$ ,

$$p = p(T) = \frac{1}{3}u(T).$$

Изотермы равновесного излучения на  $p$ - $V$ -диаграмме показаны на рис. 59 — это горизонтальные линии, поразительно напоминающие изотермы системы газ-жидкость (см. рис. 45) и поверхностной пленки (см. рис. 49). И это не случайно, так как во всех этих случаях постоянство давления при  $T = \text{const}$  связано с наличием резерва микроскопических



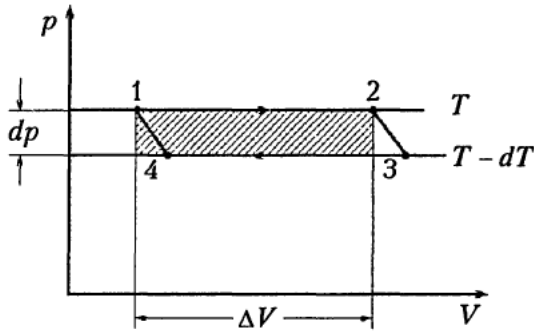


Рис. 59. Горизонтальные изотермы и бесконечно узкий цикл Карно для равновесного излучения

элементов системы, частиц насыщенного пара (резерв — жидкость, над которой он находится), частиц, составляющих поверхностную пленку (резерв — находящаяся под ней жидкость) и, наконец, фотонов с неиссякаемым в отличие от предыдущих случаев резервом в виде излучающих их в неограниченном количестве стенок.

Совершенно так же, как и в предыдущих разделах (см. рис. 45 и 49), рассмотрим бесконечно узкий цикл Карно, чтобы избежать проблемы расчета адиабат, замыкающих изотермы  $T_1 = T$  и  $T_2 = T - dT$  в замкнутый цикл. Так как давление  $p = \frac{1}{3}u$  и плотность энергии излучения  $u = \mathcal{E}/V$  не зависят от  $V$ , а только от температуры, количество тепла  $Q_1$ , полученное системой в течение изотермического процесса расширения  $1 \rightarrow 2$  от «нагревателя» (т.е. от стенок), связано с изменением внутренней энергии излучения

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E} &= \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = u(T)V_2 - u(T)V_1 = \\ &= u(V_2 - V_1) = u \Delta V \end{aligned}$$

и работой системы

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_1^2 p dV = \frac{1}{3}u(T) \int_1^2 dV = \\ &= \frac{1}{3}u(V_2 - V_1) = \frac{1}{3}u \Delta V \end{aligned}$$

соотношением (I начало термодинамики)

$$\begin{aligned} Q_1 &= \Delta Q_{12} = \Delta \mathcal{E} + \Delta W = \\ &= u \Delta V + \frac{1}{3}u \Delta V = \frac{4}{3}u \Delta V. \end{aligned}$$

Работа цикла Карно с точностью до бесконечно малых величин 2-го порядка по  $dT$  (или  $dp = p'dT$ ) равна площади заштрихованной на рис. 59 горизонтальной полоски высотой  $dp$ :

$$\delta W = dp \cdot \Delta V = \frac{1}{3} du \cdot \Delta V.$$

Для КПД этого узкого цикла имеем в соответствии с теоремой Карно, выражающей II начало термодинамики,

$$d\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{dT}{T} = \frac{\delta W}{Q_1} = \frac{\frac{1}{3} du \cdot \Delta V}{\frac{4}{3} u \cdot \Delta V}.$$

Сокращая на  $\Delta V$  (эта характеристика цикла вообще выпадает из рассмотрения) и на  $1/3$ , получаем дифференциальное уравнение

$$4 \frac{dT}{T} = \frac{du}{u},$$

которое определяет зависимость плотности энергии  $u$  от температуры.

В математическом дополнении М-2, в (см. § 8) мы выяснили, что

$$d(\ln x) = \frac{1}{x} dx.$$

Воспользуемся этим соотношением для решения полученного выше дифференциального уравнения. Имеем

$$d(\ln u) = 4d(\ln T) = d(4 \ln T) = d(\ln T^4),$$

или

$$d(\ln u - \ln T^4) = d\left(\ln \frac{u}{T^4}\right) = 0.$$

Если же приращение некоторой величины есть нуль, то эта величина является константой, т.е.

$$\ln \frac{u}{T^4} = \text{const}.$$

Так как логарифм является однозначной функцией своего аргумента, из постоянства его значения следует, что и аргумент логарифма есть константа. Обозначая последнюю буквой  $\sigma$ , получаем ответ:

$$u(T) = \sigma T^4.$$

Полученное соотношение называется законом Стефана—Больцмана: выдающийся австрийский физик-теоретик Людвиг



Больцман получил его в 1884 г. на основе термодинамического рассмотрения проблемы, обосновав тем самым существование светового давления и подтвердив экспериментальные результаты по зависимости плотности энергии электромагнитного излучения от температуры, которые в 1879 г. получил австрийский физик Йозеф Стефан. Входящая в него константа  $\sigma$  методами термодинамики определена быть не может: в макроскопической теории она фигурирует как константа, заимствованная из эксперимента (аналогично тому, как в газовом законе  $pV = RT$ , см. § 8, фигурирует газовая постоянная  $R$ ). Только Макс Планк в 1900 г. на основе созданной им теории квантов теоретически рассчитал ее, выразив  $\sigma$  через универсальные физические величины,

$$\sigma = \frac{\pi^2}{15\hbar^3 c^3} k^4 \cong 7,569 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/см}^3 \cdot \text{град},$$

и получив блестящее совпадение ее численного значения с экспериментальными данными.

Имея в своем распоряжении закон Стефана—Больцмана, мы получаем возможность вычислить практически все необходимые термодинамические результаты, касающиеся равновесного излучения: уравнение состояния

$$p = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3}\sigma T^4,$$

внутреннюю энергию системы

$$\mathcal{E} = Vu = V\sigma T^4,$$

теплоемкость при постоянном объеме (см. § 7)

$$C_V = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V = V \cdot 4\sigma T^3$$

(мы воспользовались здесь математическим дополнением М-2, а к § 8, согласно которому производная  $d(x^k)/dx = kx^{k-1}$ ). С помощью этих формул легко получить выражения для  $\Delta Q$  и  $\Delta W$  для процессов различного типа.

Для того чтобы выполнить ту же программу, которую мы в этом плане реализовали по отношению к идеальному газу

из частиц (см. § 8), получим в качестве дополнительного примера уравнение адиабаты для равновесного излучения. В соответствии с I началом термодинамики имеем для адиабатического процесса

$$\delta Q = d\mathcal{E} + p dV = 0.$$

Подставляя сюда вместо внутренней энергии выражение  $\mathcal{E} = 3pV$ , получим

$$d(3pV) + pV \frac{dV}{V} = 0.$$

Разделив оба слагаемых на  $pV$  и вспоминая еще раз, что  $dx/x = d(\ln x)$ , получим

$$\begin{aligned} 3 \frac{d(pV)}{pV} + \frac{dV}{V} &= 3d(\ln pV) + d \ln V = \\ &= d(\ln(pV)^3 + \ln V) = \\ &= d \ln(p^3 V^4) = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, вдоль процесса  $\delta Q=0$  величина  $\ln p^3 V^4 = \text{const}$ , а значит и аргумент логарифма тоже есть константа, т. е. уравнение адиабаты для равновесного излучения имеет в переменных  $p$ — $V$  вид

$$p^3 V^4 = \text{const} \quad \text{или} \quad pV^{4/3} = \text{const},$$

имеющий ту же структуру, что и уравнение адиабаты для идеального газа (см. § 8), или, исключая давление  $p$ , в переменных  $T$ — $V$

$$VT^3 = \text{const}.$$

Интересно в связи с этим отметить, что, хотя теплоемкость  $C_V$  и зависит от температуры  $T$ , вдоль всей адиабаты она имеет постоянное значение (т. е. адиабаты равновесного излучения — это линии  $C_V = \text{const}$ ).

В качестве заключения раздела рассмотрим кратко на чисто информативном уровне без приведения доказательств некоторые микроскопические (т. е. уже не попадающие в область макроскопической термодинамики) особенности равновесного излучения. Если мы мысленно оглянемся на все то, что уже было сказано о рассматриваемой системе, то мы поймем: единственное, чего нам не хватает для полного описания равновесного

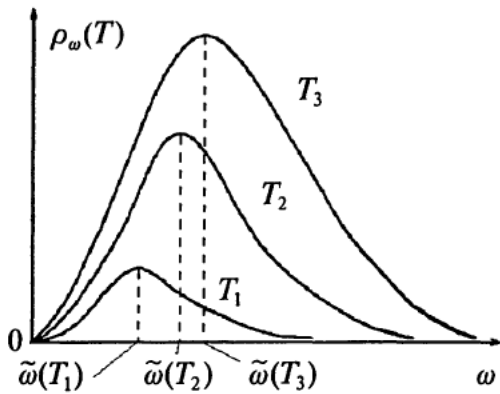


Рис. 60. Зависимость спектральной плотности энергии от частоты при разных температурах равновесного излучения  $T_1 < T_2 < T_3$

излучения — это функции  $\rho_\omega(T)$  — равновесной спектральной плотности энергии (или  $n_\omega(T) = \rho_\omega(T)/\hbar\omega$  — спектральной плотности числа фотонов в равновесной системе). Формула для  $\rho_\omega(T)$  была впервые выведена Максом Планком на основе сформулированной им гипотезы о квантовании энергии электромагнитного излучения. Она имеет вид (см. рис. 60)

$$\rho_\omega(T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Этот теоретический результат положил конец всем спорам и вариантам подхода к равновесному излучению. Современников этого открытия прежде всего поразило совпадение распределения  $\rho_\omega(T)$  с экспериментальными данными (что в физической практике случается не часто). Далее, если бы мы умели брать сложные интегралы и проинтегрировали бы функцию  $\rho_\omega(T)$  по всем частотам (т. е. определили бы площадь, ограниченную сверху функцией  $\rho_\omega$ ), то мы получили бы закон Стефана—Больцмана именно с тем коэффициентом  $\sigma$ , который приводили выше:

$$u(T) = \int_0^\infty \rho_\omega(T) d\omega = \sigma T^4,$$

а если бы проинтегрировали функцию  $n_\omega = \rho_\omega/\hbar\omega$ , то получили бы плотность числа фотонов (среднее их

число, приходящееся на  $1 \text{ см}^3$  системы),

$$n(T) = \frac{N(T)}{V} = \int_0^\infty n_\omega d\omega = \alpha T^3,$$

$$\alpha \cong 0,244 \left( \frac{k}{\hbar c} \right)^3.$$

Сама функция  $\rho_\omega(T)$ , как это видно из рис. 61, имеет максимум при частоте  $\tilde{\omega}(T)$ , причем, если решить математическую задачу на отыскание максимума функции  $\rho_\omega$ , то окажется, что эта частота линейно зависит от температуры излучения (в 1893 г. этот закон из других соображений установил немецкий физик Вильгельм Вин),

$$\hbar\tilde{\omega}(T) \cong 2,822 kT$$

с точно определенным численным значением коэффициента пропорциональности. Таким образом, определив экспериментально величину  $\tilde{\omega}$ , мы тем самым узнаем температуру системы, совершенно к ней не прикасаясь. В частности, так астрономы определяют температуры наблюдаемых ими звезд и так была определена температура того излучения, которое пронизывает всю Вселенную и является свидетелем тех событий, которые происходили во Вселенной задолго до того, как в ней появились туманности, звезды и прочие объекты (это излучение поэтому и называется реликтовым).

Существование этого излучения было теоретически предсказано известным физиком-теоретиком Джорджем (Георгием Антоновичем) Гамовым (который с 1934 по 1968 г. жил в Америке) еще в 1938 году как следствие его теории развития Вселенной. Согласно этой теории реликтовое излучение является как бы отголоском, следом тех событий, которые происходили во Вселенной десятки миллиардов лет назад, когда она была еще до чрезвычайности «горячей». Экспериментально это излучение было обнаружено в 1964 году. Чтобы представить себе, какую невероятно сложную

и чувствительную аппаратуру необходимо было создать для этого, укажем только на основной результат: температура реликтового излучения составила  $2,7^\circ\text{K}$  (по теоретическим расчетам  $\sim 3^\circ\text{K}$ ), что соответствует длине волны в точке максимума планковской формулы  $\lambda \sim 0,1$  см, т. е. это излучение эквивалентно излучению тела, в земных условиях имеющего температуру  $-270^\circ\text{C}$ .

Появление в 1900 году формулы Планка означало открытие эры физики XX века, связанной с отходом от представлений классической механики. Идея квантования энергии воспринимавшаяся первоначально как удачный формальный прием, послужила затем основой для объяснения явления фотоэффекта (А. Эйнштейн, 1905), построения первоначальной квантовой теории (Н. Бор, 1913) и, наконец, в 1923—1926 гг. всей основной части нерелятивистской квантовой механики, радикально изменившей принципиальные основы всей современной физической теории. После утверждения квантовой механики и проникновения ее методов в микроскопическую теорию теплового движения материи (которую называют статистической механикой или статистической физикой) надобность в интерпретации формулы Планка полностью отпала, и многие дискуссионные вопросы о природе излучения, корпускулярно-волновой его двойственности, особенностях флуктуаций энергии излучения и даже такие вопросы, как что такое температура излучения и т. п. приобрели в основном исторический интерес.

#### 4. Основное следствие II начала термодинамики

Вернемся к рассмотрению общих вопросов, связанных с началами термодинамики. Чтобы не перегружать изложение математическими проблемами, ограничимся формой II начала в виде теоремы Карно, как делали в предыдущих разделах. Для этого вновь рассмотрим бесконечно узкий цикл Карно, состоящий из двух изотерм  $T_1 = T = \text{const}$  и  $T_2 = T - dT = \text{const}$ ,

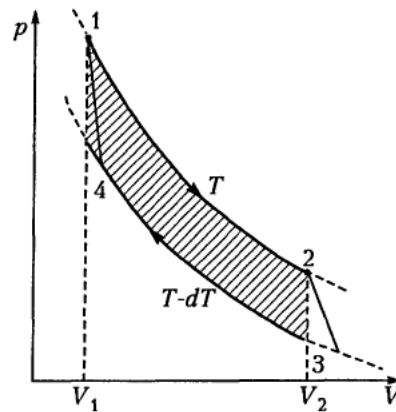


Рис. 61. Бесконечно узкий цикл Карно для произвольной системы

соединенных на концах очень короткими (бесконечно малыми) отрезками адиабаты (рис. 61). Эти изотермы имеют вид, соответствующий уравнению состояния системы

$$p = p(T, V),$$

и не обязательно будут прямыми горизонтальными линиями, как в тех частных случаях, которым соответствуют рис. 45, 49 и 59. Но ход наших рассуждений, связанных с использованием теоремы Карно для бесконечно узкого цикла с целью избавиться от необходимости вывода уравнения для адиабат, замыкающих изотермы этого цикла, остается прежним. I начало термодинамики мы запишем в форме (см. § 7)

$$\delta Q = C_v dT + \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Вдоль изотермического процесса расширения  $dT = 0$ , поэтому

$$\delta Q|_{T=\text{const}} = \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] dV,$$

и мы получаем для тепла, полученного системой от нагревателя при переходе из точки 1 в точку 2,

$$\Delta Q_{12} = Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] dV.$$

Работа, совершаемая системой в течение этого процесса, равна

$$\Delta W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p(T, V) dV,$$

и если уравнение состояния  $p = p(T, V)$  задано, то в принципе эта величина известна (в отличие от  $\Delta Q_{12}$ , так как там под интегралом помимо известной функции  $p(T, V)$  стоит еще  $(\partial \mathcal{E} / \partial V)_T$  — величина, которая непосредственно не задается).

Как и в рассмотренных нами ранее задачах, в случае  $T_1 - T_2 = dT \rightarrow 0$  работа системы, изображаемая площадями двух кривых треугольников, образованных вертикалью  $V_1$  и точками 1 и 4 и вертикалью  $V_2$  и точками 2 и 3, имеет порядок  $\sim (dT)^2$  (бесконечно малая величина второго порядка), поэтому работа бесконечно узкого цикла Карно, определяемая площадью заштрихованной на рис. 61 длинной полоской, заключенной между изотермами  $T = \text{const}$  и  $T - dT = \text{const}$ , будет иметь первый порядок малости и в пренебрежении указанными выше концевыми треугольничками будет равна

$$\begin{aligned} \delta \Delta W_{12} &= \Delta W_{12} - \Delta W_{43} = \\ &= \int_{V_1}^{V_2} (p(T, V) - p(T - dT, V)) dV = \\ &= dT \int_{V_1}^{V_2} \frac{p(T, V) - p(T - dT, V)}{dT} dV = \\ &= dT \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \end{aligned}$$

где мы учли, что в соответствии с математическим приложением к § 7 выражение, стоящее под знаком интеграла по переменной  $V$ , является частной производной давления по температуре,

$$\begin{aligned} \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{p(T, V) - p(T - dT, V)}{dT} &= \\ &= \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

В соответствии с теоремой Карно КПД заштрихованного на рис. 61 бесконечно узкого цикла равен

$$d\eta = \frac{dT}{T} = \frac{\delta(\Delta W_{12})}{Q_1}.$$

Подставляя сюда выписанные выше интегральные выражения для  $Q_1$  и  $\delta(\Delta W_{12})$  и сокращая левую и правую части равенства на  $dT$ , получаем, что

$$\frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

а так как это равенство выполняется при любых значениях  $V_1$  и  $V_2$ , из него следует равенство подинтегральных выражений, т. е.

$$\left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T + p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (*)$$

Это и есть основное следствие II начала термодинамики. Из него автоматически следует целый ряд утверждений, полученных нами ранее другим путем. Например, для идеального газа (см. § 8)  $pV = RT$  имеем из (\*)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T &= T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{V} \right) - p = \\ &= T \frac{R}{V} - p = 0, \end{aligned}$$

т. е. внутренняя энергия идеального газа может зависеть только от температуры:

$$\mathcal{E}(T, V) = \mathcal{E}(T),$$

а так как  $(\partial \mathcal{E} / \partial T)_V = C_V$ , в случае  $C_V = \text{const}$  мы сразу же имеем

$$\mathcal{E} = C_V T + \mathcal{E}_0.$$

Для равновесного излучения, когда  $p = \frac{1}{3}u(T)$  и  $\mathcal{E} = Vu(T)$ , имеем  $(\partial \mathcal{E} / \partial V)_T = u(T)$ , и поэтому из (\*) автоматически следует дифференциальное уравнение

$$u + \frac{1}{3}u = \frac{4}{3}u = T \cdot \frac{1}{3} \frac{du}{dT},$$

определяющее закон Стефана—Больцмана  $u = \sigma T^4$ .

Не приводя других примеров, специально отметим, во что превращаются дифференциальные выражения I и II начал термодинамики с учетом (\*): исключая из правой части выписанной в начале этого раздела дифференциальной формы для  $\delta Q$  двучлен, стоящий в квадратных скобках, имеем

$$\delta Q = T dS = C_V dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV. \quad (\text{II}^*)$$

Привлекательность приведенной выше формы выражения I и II начал термодинамики состоит в том, что, располагая уравнениями состояния  $p = p(T, V)$  и  $C_V = C_V(T, V)$ , мы полностью знаем правую часть (II\*), что позволяет уже на чисто математическом уровне рассчитывать любые эффекты, связанные с квазистатическим изменением состояния данной системы.

## 5. Теорема Карно о максимальном КПД тепловой машины

Вернемся к рассмотрению циклических процессов, совершаемых термодинамической системой. На рис. 30 мы изобразили произвольный цикл и определили участки, где система получает и отдает тепло. Если перерисовать этот график в  $T-S$ -переменных, то получится фигура, представленная на рис. 62: произвольный цикл  $A1B2$  вписан в цикл

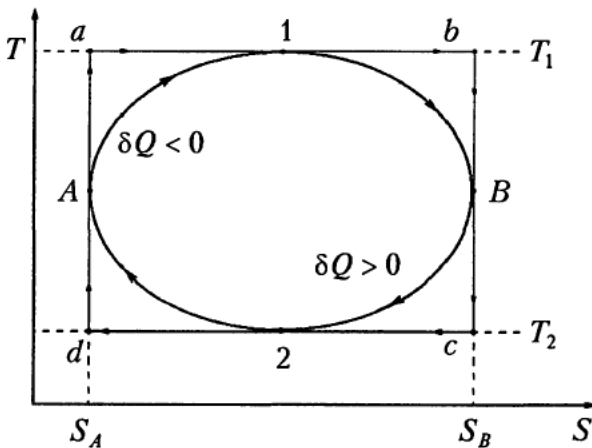


Рис. 62. Произвольный цикл ( $A-1-B-2-A$ ) и построение цикла Карно ( $abcd$ ), КПД которого служит оценкой сверху для КПД цикла ( $A1B2A$ )

Карно — прямоугольник  $abcd$ , так что температура  $T_1$  соответствует максимальному, а  $T_2$  — минимальному значениям температуры рабочего тела, работающего по данному циклу, а касательные к нему  $S = S_A$  и  $S = S_B$  определяют те точки  $A$  и  $B$ , в которых происходит изменение знака  $\delta Q$ : на пути  $A \rightarrow 1 \rightarrow B$  система получает общее количество тепла

$$Q_1 = \int_{A1B} \delta Q = \int_{A1B} T dS,$$

а на пути  $B \rightarrow 2 \rightarrow A$  отдает тепло

$$|Q_2| = \left| \int_{B2A} \delta Q \right| = \int_{A2B} \delta Q = \int_{A2B} T dS.$$

Эти интегралы, конечно, можно взять (т. е. подсчитать площади, ограниченные над осью абсцисс сбоку адиабатами  $S_A$  и  $S_B$ , а сверху линией  $A1B$  для  $Q_1$  и линией  $A2B$  для  $|Q_2|$ ), если задать конкретный вид цикла, т. е. математические выражения для составляющих его линий  $A1B$  и  $A2B$ .

Желая сохранить общность рассмотрения, не будем подробно конкретизировать этот цикл, а сделаем простую оценку величин  $Q_1$  и  $|Q_2|$ : если в интеграле для  $Q_1$  вынести за знак интеграла максимальное значение  $T$  (т. е. положить  $T = T_1$ ), то интеграл только увеличится (площадь прямоугольной фигуры, ограниченной сверху отрезком изотермы  $a-b$ , больше площади  $Q_1$ ),

$$Q_1 \leq T_1 \int_{A1B} dS = T_1 \Delta S,$$

где  $\Delta S = S_B - S_A$ ; если в интеграле для  $|Q_2|$  вынести за знак интеграла минимальное значение температуры на этом участке интегрирования (т. е. положить  $T = T_2$ ), то интеграл уменьшится (площадь прямоугольника, ограниченного сверху участком изотермы  $d-c$ , меньше, чем площадь фигуры, ограниченной сверху линией  $A-2-B$ ),

$$|Q_2| \geq T_2 \int_{A2B} dS = T_2 \Delta S.$$

Из этих неравенств непосредственно следует, что

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} \geq \frac{T_2 \Delta D}{T_1 \Delta S} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или}$$

$$-\frac{|Q_2|}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1},$$

что сразу позволяет оценить КПД рассматриваемого цикла сверху:

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} =$$

$$= \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Карно}}.$$

Последнее неравенство  $\eta \leq (T_1 - T_2)/T_1$  как раз и представляет теорему Карно о максимальной величине КПД тепловой машины: если термодинамическая система совершает замкнутый квазистатический процесс в режиме тепловой машины (т.е.  $\Delta W = Q_1 - |Q_2| = Q_1 + Q_2 > 0$ ), то КПД цикла не может превышать КПД цикла Карно, работающего в диапазоне от максимальной температуры в данном цикле  $T_1$  до ее минимального значения  $T_2$ . Эта оценка универсальна в том смысле, что совершенно не зависит от деталей устройства тепловой машины, от характеристик рабочего тела, от особенностей процессов, происходящих в машине (тепловые явления, химические процессы, электромагнитные явления, ядерные реакции или еще что-либо) — нужно знать только  $T_1$  и  $T_2$ .

Кроме того, полученная оценка еще раз указывает на принципиальную роль процессов отдачи тепла, только на первый взгляд представляющихся неизбежными потерями, так как сколь велика бы ни была теплотворная способность используемого топлива (сколь велико ни было бы  $Q_1$ , получаемое от нагревателей), невозможно достичь удовлетворительного значения КПД, пока не будет обеспечен достаточно эффективный отвод тепла, необходимый для достижения возможно более низкой температуры  $T_2$ . Этот вопрос перерастает в целую техническую проблему для систем, для которых окружающая среда по каким-либо

причинам не выполняет роли естественного и достаточно быстро работающего холодильника, и неразумное сжигание топлива может привести к повышению температуры всей системы, т.е. к возрастанию  $T_2$ , приближению этой величины к  $T_1$ , что сразу приводит к существенному падению КПД: топливо, сколь высока ни была бы его калорийность, начинает сжигаться впустую. Не затрагивая таких заманчивых на первый взгляд тепловых установок, как ядерный реактор (да еще работающий в условиях космического пространства), сделаем оценку максимального КПД обычной паровой машины. Предположим, что из котла в нее поступает несильно перегретый пар с температурой  $150^\circ\text{C}$ , т.е.  $T_1 = 273 + 150 = 423\text{ K}$ , «холодильником» же служит окружающая среда,  $T_2 = 273 + 20 = 293\text{ K}$  (самый «благоприятный» вариант для конечной температуры). Тогда максимум, на что можно рассчитывать, — это только  $\eta_{\text{max}} \cong 0,3 = 30\%$ . Чтобы определить КПД паровоза, надо эту величину еще умножить на КПД топки и т.д., так что в итоге от исходной калорийности сжигаемого угля останутся сущие крохи.

## 6. Энтропия идеального классического газа

В заключение всего раздела, посвященного использованию I и II начал термодинамики при рассмотрении конкретных физических систем, рассчитаем энтропию  $S$  идеального газа,

$$pV = RT, \quad C_V = \text{const},$$

и тем дополним материал § 8, который был целиком посвящен этой системе. В соответствии с § 8 для внутренней энергии газа мы имеем

$$\mathcal{E}(T, V) = C_V T + \mathcal{E}_0 = \mathcal{E}(T),$$

поэтому

$$d\mathcal{E} = \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT,$$

и I начало (см. § 7) дает

$$\delta Q = d\mathcal{E} + p dV = C_V dT + p dV.$$



Исключая из этого соотношения давление  $p = RT/V$ , получаем для дифференциала энтропии

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}.$$

(Это уравнение можно было бы написать сразу, используя формулу II' из § 9 для случая  $p = RT/V$ .) Вспоминая еще раз, что  $dx/x = d(\ln x)$  и что  $a \ln x = \ln x^a$ , получаем

$$\begin{aligned} dS &= C_V d \ln T + R d \ln V = \\ &= d(\ln T^{C_V} + \ln V^R) = d(\ln T^{C_V} V^R). \end{aligned}$$

Если дифференциалы двух величин совпадают друг с другом, то эти величины тоже совпадают друг с другом, но с точностью до аддитивной константы, дифференциал от которой равен нулю. Поэтому мы получаем для энтропии идеального газа

$$S = \ln T^{C_V} V^R + S_0 = C_V \ln T + R \ln V + S_0,$$

где величина  $S_0$  не зависит от  $T$  и  $V$ .

Удостоверимся, что условие постоянства энтропии  $S = \text{const}$  (или  $\delta Q = T dS = 0$ ) приведет нас к уравнению адиабаты, полученному в § 8. Действительно, условие  $S = \text{const}$  означает постоянство аргумента логарифма, исключая из которого температуру  $T = pV/R$ , имеем

$$T^{C_V} V^R = \frac{1}{R^{C_V}} p^{C_V} V^{C_V+R} = \text{const}.$$

Вводя величину

$$\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V}$$

и извлекая корень степени  $C_V$ , получаем известное нам по § 8 уравнение адиабаты

$$pV^\gamma = \text{const}.$$

## 7. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение состояния идеального газа  $pV = RT$  (или  $pv = \theta$ ), использованное нами в § 8 и в п. 6 настоящего параграфа, несомненно является удобной моделью для проведения конкретных аналитических расчетов. Однако его сопоставление

с реальными газами не вызывает возражений только в случаях, когда их плотность  $n = 1/v$  достаточно мала. С увеличением плотности отклонение реальной зависимости давления от температуры и объема  $p = p(\theta, v)$  становится все более и более заметным. И дело не только в количественном несовпадении: уравнение  $pV = RT$  не описывает целый ряд физических явлений, присущих реальным газам, в частности критических явлений, фазовых переходов газ-жидкость и т. д.

Уравнение идеального газа допускает значение  $V = 0$ , что совершенно невозможно для газа из молекул конечных размеров с взаимодействием, изображенным на рис. 1. Подходя к этой проблеме чисто феноменологически, французский физик А. Дюпре в 1864 году предложил модификацию уравнения состояния идеального газа, в котором заменил объем  $V$  на величину  $V - B$ , где  $B = Nb$  — аддитивная по числу частиц величина, а  $b$  — подгоночный параметр, имеющий величину порядка собственного объема молекулы,

$$p(V - B) = RT \quad \text{или} \quad p = (v - b) = \theta.$$

Сразу отметим, что микроскопическая теория газа из твердых сфер (рис. 2), разработанная уже в XX веке, оправдывает уравнение Дюпре только в области  $b/v \ll 1$ , в которой оно практически совпадает с уравнением идеального газа.

Из структуры написанного выше уравнения ясно, что поправка на собственный объем молекул, т.е. замена  $V \rightarrow V - B$  — это не кардинальное его изменение. Чтобы объяснить возникновение поверхностного натяжения, фазового перехода газ-жидкость и других явлений, необходим хотя бы качественный учет притяжения молекул друг к другу. Это притяжение, как бы стягивая молекулы вместе, уменьшает их давление на стенку на некоторую величину  $\Delta p_{\text{вн}}$ , которую называют *внутренним* (или *кохезионным*) давлением. Таким образом, с учетом конечного объема молекул имеем

$$p = \frac{RT}{V - B} - \Delta p_{\text{вн}}.$$

Чтобы получить уравнение состояния  $p = p(T, V)$  необходимо каким-либо способом выразить величину  $\Delta p_{\text{вн}}$  как функцию температуры и объема.

Первым и наиболее знаменитым уравнением состояния, в котором учтено это внутреннее давление, было уравнение, предложенное в 1873 году голландским физиком Иоханнесом Ван-дер-Ваальсом (в дальнейшем — В-д-В). В нем уже две подгоночные константы (разные для разных газов), константа  $B = Nb$ , знакомая нам по уравнению Дюпре и учитывающая в каком-то смысле отталкивание частиц на малых расстояниях, и константа  $A = N^2a$ , определяющая интенсивность внутреннего давления, которое В-д-В представил в виде функции только от объема,  $\Delta p_{\text{вн}} = A/V^2$ . В результате имеем уравнение Ван-дер-Ваальса в виде

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = RT \quad \text{или}$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \theta.$$

Вряд ли стоит здесь повторять рассуждения, приведшие В-д-В к выбору такой формы для  $\Delta p_{\text{вн}}$ : с современной точки зрения они не выдерживают критики (для того чтобы получить такой вид для  $\Delta p_{\text{вн}}$ , надо «размазать» потенциальную яму  $\Phi(R)$  при  $R > d$  по системе так, чтобы в нее попадало сразу много частиц, пропорционально уменьшив ее глубину, что нереалистично). Чтобы покончить с этим вопросом, отметим, что другие авторы предлагали иные формы для  $\Delta p_{\text{вн}}$ , для «обоснования» которых рассуждения В-д-В вообще уже не годились, да и сам он в период до 1911 года предложил помимо приведенного нами еще шесть вариантов уравнения состояния. Среди этих авторов такие знаменитые физики как Р. Клаузиус, Х. Лоренц, Л. Больцман (5 вариантов), М. Планк (4 варианта) и т. д. Приведем несколько уравнений, которые по признанию ряда специалистов лучше описывают реальный газ, чем уравнение В-д-В: уравнения Р. Клаузиуса (1880), К. Дитеричи (1890) и М. Планка (1908) (первое включает

три параметра, остальные — по два, как и уравнение В-д-В):

$$\left(p + \frac{A}{T(V + C)^2}\right)(V - B) = RT,$$

$$p(V - B) = RT e^{-\frac{A}{RT^2V}},$$

$$p + \frac{A}{V^2} = \frac{RT}{B} \ln \frac{V}{V - B}.$$

Если еще заметить, что в научной литературе существует более 150 различающихся друг от друга уравнений состояния «реального» газа, то становится ясным, что среди них нет ни одного действительно верного и универсального.

Уравнение В-д-В 1873 года выгодно отличается от всех последующих его «улучшений» относительной простотой своей конструкции и притом описывает (конечно, лишь на качественном уровне) целый ряд характерных для реальных газов явлений. Заметим, что его обоснование на уровне микроскопической теории возможно лишь в области высоких (по сравнению с критической) температур и низкой (по сравнению с критическим значением) плотности. В этом случае теория дает для констант  $a$  и  $b$  следующие выражения:

$$b = \frac{2}{3}\pi d^3 = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r_0^3,$$

$$a = 2\pi \int_d^\infty |\Phi(R)| R^2 dR,$$

т. е. действительно, константа  $b$  характеризует отталкивание молекул на малых расстояниях, а константа  $a$  — их притяжение друг к другу при  $R > d$ , где  $d = 2r_0$  — диаметр молекулы, а потенциал взаимодействия частиц  $\Phi(R)$  определяется какой-либо формулой, соответствующей графику, приведенному на рис. 1. В областях же любых значений  $\theta = kT$  и  $v = V/N$  уравнение В-д-В можно считать лишь феноменологическим.

Уравнение В-д-В и его модификации имеют характерный вид своих изотерм на плоскости  $p-V$  (рис. 63). Для температур выше определенной  $T_{\text{кр}}$ , называемой

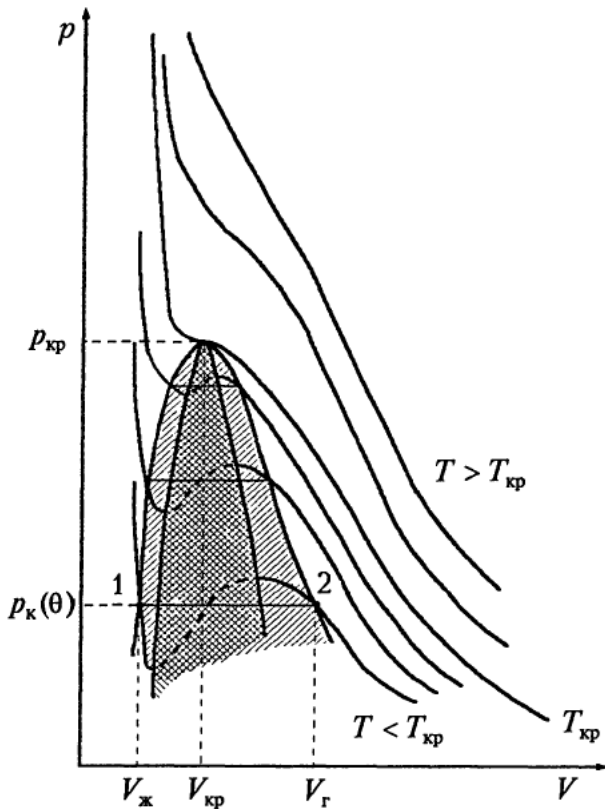


Рис. 63. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Область, в которой уравнение В-д-В дополняется горизонтальными изотермами двухфазных состояний, отмечена простой штриховкой. Область физически нереализуемых состояний — двойной

критической, соблюдается монотонная зависимость давления от объема, сходная с зависимостью, определяемой уравнением идеального газа (см., например, рис. 22). Вдоль этих изотерм производная  $(\partial p/\partial v)_\theta < 0$ , т.е. с повышением давления объем газа уменьшается.

Изотермы уравнения В-д-В, соответствующие температурам  $T < T_{кр}$ , имеют характерную горбатость, причем участки этих изотерм, изображенные на рис. 63 пунктиром, соответствуют случаю  $(\partial p/\partial v)_\theta > 0$ , т.е. с увеличением давления на газ его объем тоже увеличивается. Подобная аномальная ситуация на практике никогда не наблюдается (поэтому эти нефизические состояния и обозначены пунктиром, а область, в которой они располагаются, заштрихована двойной штриховкой). Таким образом, изотермы при  $T < T_{кр}$  распадаются на два подсемейства устойчивых в термодинамическом смысле состоя-

ний (с  $(\partial p/\partial v)_\theta < 0$ ), из которых левое подсемейство естественно интерпретировать как изотермы жидкости, а правое — как изотермы газа. Остается проблема, выходящая уже за рамки возможностей уравнения В-д-В — как соединить эти изотермы чистых фаз горизонтальным отрезком 1–2 (см. § 10, п. 1, рис. 41), который соответствовал бы изотерме двухфазных состояний системы «жидкость+газ». Так как наше рассмотрение проблемы неидеальных газов имеет в основном ознакомительный характер и мы не будем здесь решать какие-либо конкретные задачи с использованием уравнения В-д-В, упомянем лишь указание, как правильно провести этот участок изотермы: в соответствии с термодинамическим условием равновесия жидкости и газа площадь, ограниченная сверху прямой линией 1–2, а снизу участком изотермы В-д-В (ее «ямой»), должна быть равна площади, ограниченной снизу той же линией 1–2, а сверху изотермой В-д-В (ее «горбом»). Таким образом, уравнение В-д-В, хотя и на весьма предварительном и феноменологическом уровне, но все же действительно подводит нас к теории фазовых переходов — одному из самых сложных разделов всей молекулярной физики.

Обратимся теперь к расчету критических значений  $T_{кр}$ ,  $v_{кр}$  и  $p_{кр}$ . При повышении температуры из области  $T < T_{кр}$  минимум и максимум (впадина и горб) сближаются и при  $T = T_{кр}$  сливаются в одну точку, так что в самой точке  $(\partial p/\partial v)_{T_{кр}} = 0$ . Далее, если двигаться вдоль критической изотермы слева направо, то величина  $(\partial p/\partial v)_{T_{кр}} = f(v)$  как функция аргумента  $v$ , оставаясь отрицательной, при приближении к критической точке  $v = v_{кр}$  будет все время возрастать, а при  $v > v_{кр}$  снова начнет убывать, т.е. в точке  $v = v_{кр}$  функция  $f(v)$  имеет максимальное значение, а значит в этой точке  $\partial f(v)/\partial v = 0$ .

Таким образом, для определения критических параметров мы имеем следующие уравнения (мы воспользовались здесь

правилом дифференцирования степенной функции, см. М-2 из § 8):

$$\begin{cases} p = \frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = -\frac{\theta}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta = -\frac{2\theta}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0. \end{cases}$$

Из двух последних уравнений сразу следуют значения для  $v_{кр}$  и  $\theta_{кр}$ , подставляя которые в уравнение В-д-В, мы получим и значение  $p_{кр}$ :

$$v_{кр} = 3b, \quad \theta_{кр} = kT_{кр} = \frac{8a}{27b}, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}.$$

Характерная безразмерная величина  $(\theta/pv)_{кр}$ , называемая критическим коэффициентом, для уравнения В-д-В равна

$$\frac{\theta_{кр}}{p_{кр}v_{кр}} = \frac{8}{3} \cong 2,7$$

(для реальных газов этот параметр имеет значение порядка 3,5–4). Эти формулы позволяют определить величины констант  $a$  и  $b$  для конкретных газов (см. § 10, п. 1, где приведены значения, например, для водяного пара  $T_{кр} = 374^\circ\text{C}$ ,  $p_{кр} = 225$  ат,  $\rho_{кр} = m/v_{кр} = 0,315$  г/см<sup>3</sup>).

Далее, используя критические значения  $p_{кр}$ ,  $\theta_{кр}$  и  $v_{кр}$  в качестве масштабных, можно представить уравнение В-д-В в универсальной форме, не содержащей констант  $a$  и  $b$ . Действительно, вводя безразмерные величины

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}}, \quad \phi = \frac{v}{v_{кр}}, \quad \tau = \frac{\theta}{\theta_{кр}},$$

сразу получим уравнение В-д-В в виде

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\tau,$$

и, если бы все газы укладывались в схему уравнения В-д-В (с разными величинами  $a$  и  $b$ ), то все их свойства в переменных  $\tau$  и  $\phi$  описывались бы одинаковыми формулами и были бы поэтому подобны друг другу. К сожалению, эта возможность на практике не реализуется и закон подобия (называвшийся в прошлом веке законом соответственных состояний) остался лишь в памяти потомков в качестве голубой мечты.

В качестве единственного примера использования уравнения В-д-В рассчитаем по установленной нами схеме внутреннюю энергию газа В-д-В в предположении, что его теплоемкость  $C_V$  является константой. Тогда имеем (см. для сравнения § 8, п. 5) в соответствии с § 10, п. 4 для удельной внутренней энергии  $\epsilon = \mathcal{E}/N$  два уравнения в частных производных (см. М-3 из § 8)

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta}\right)_v = c_V = \text{const}, \\ \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v - p = \\ = \frac{\theta}{v-b} - \left(\frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) = \frac{a}{v^2}. \end{cases}$$

Из первого уравнения следует, что  $\epsilon = c_V\theta + f_1(v)$ , а из второго — что  $\epsilon = -a/v + f_2(\theta)$ . Совмещая эти выражения, получаем

$$\epsilon = c_V\theta - \frac{a}{v} + \epsilon_0,$$

где  $\epsilon_0$  — константа, не зависящая от  $\theta$  и  $v$ . Характерно, что в отличие от идеального газа  $pv = \theta$  внутренняя энергия газа В-д-В уже зависит от объема (так что при его расширении в пустоту температура уже будет падать).

Расчет энтропии газа В-д-В предоставляется читателю.

# § 11

## II начало термодинамики для неквазистатических процессов (вторая часть II начала)

### 1. Основное неравенство и следствия второй части II начала

Начнем с того, что еще раз напомним: сформулированное в § 9 II начало термодинамики и все частные задачи, рассмотренные нами в §§ 8 и 10 — все это относилось к квазистатическому приближению для процессов, реально происходящих в термодинамических системах (см. § 6). Мы не собираемся в этом параграфе развивать теорию, которая хоть в какой-то мере могла бы описывать неравновесные состояния системы и происходящие в таких системах процессы. Это очень сложное дело и в смысле установления определенных физических концепций, и в смысле разработки математического аппарата, способного реализовать эти концепции. Но некоторые общие положения для подхода к неквазистатическим процессам в термодинамических системах все же имеются. И к ним в первую очередь относится утверждение, которое по исторической традиции также относят ко II началу термодинамики.

Оно заключается в следующем: для всякого неквазистатического процесса, происходящего в термодинамической системе,

$$dS > \frac{1}{\theta} \delta Q', \quad (\text{II-2})$$

где  $\delta Q'$  — количество поглощаемого системой тепла при неравновесном (неквазистатическом) переходе из одного состояния в другое, такое, что  $dS = S_2 - S_1$ .

Это утверждение, сформулированное одновременно с (II) ( $\delta Q = T dS$ , см. § 9) Рудольфом Клаузиусом в 1865 г., не является для нас совершенно новым. В § 6 (в самом конце параграфа) на основе

эмпирических соображений нами уже были сформулированы принцип максимальной работы и принцип максимального поглощения тепла. II-2 начало термодинамики обобщает оба этих частных феноменологических утверждения, объединяя их в единое выражение — неравенство (II-2), имеющее место для любых неравновесных процессов. Действительно, пусть, к примеру, на плоскости  $p-V$  (рис. 64) точки 1 и 2 изображают два равновесных состояния термодинамической системы, таких что параметры их состояний отличаются друг от друга на величины, которые мы обозначаем дифференциальными символами  $d$  и  $\delta$ . При квазистатическом (т. е. модельном, идеализированном в духе § 6) переходе  $1 \rightarrow 2$  имеем согласно II' (см. § 9)

$$\delta Q = T dS = d\mathcal{E} + \delta W,$$

где

$$dS = S_2 - S_1.$$

При неквазистатическом переходе между теми же состояниями согласно I началу

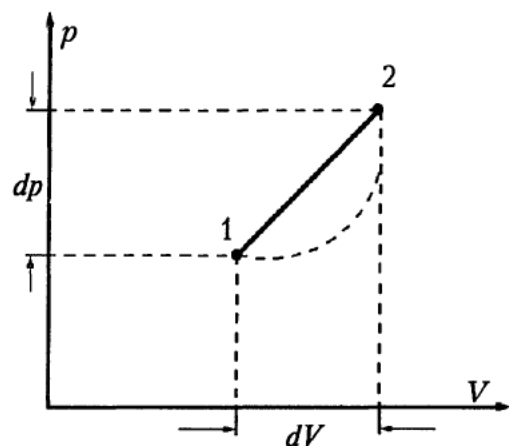


Рис. 64. Квазистатический и неквазистатический переходы между близлежащими состояниями системы 1 и 2

термодинамики

$$\delta Q' = d\mathcal{E} + \delta W',$$

где  $\delta W'$  и  $\delta Q'$  — работа системы и полученное ею количество тепла при этом переходе. Внутренняя энергия системы  $\mathcal{E}$ , как мы установили в § 7, является однозначной функцией термодинамического состояния, поэтому ее изменение  $d\mathcal{E}$ , определяемое значениями внутренней энергии в состояниях 1 и 2, будет в обоих вариантах перехода одним и тем же,

$$d\mathcal{E}' = d\mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1,$$

а величины работ  $\delta W$  и  $\delta W'$ , как мы установили в § 6, согласно принципу максимальной работы связаны неравенством

$$\delta W \geq \delta W',$$

откуда сразу и следует неравенство

$$\delta Q \geq \delta Q',$$

а так как для квазистатического перехода  $\delta Q = T dS$ , то и неравенство (II-2), выражающее вторую часть II начала (знак равенства в приведенных выше соотношениях предусматривает возможность квазистатического перехода  $1 \rightarrow 2$ ).

Сделаем несколько замечаний по поводу второй части II начала термодинамики.

а) С учетом неравенства (II-2) все термодинамические соотношения, полученные в рамках квазистатической теории, приобретают характер оценок, например

$$\theta dS \geq \delta Q' = d\mathcal{E} + \delta W',$$

а выводы равновесной термодинамики — характер предельных (максимальных, наилучших и т. п.) соотношений для оценки реальных процессов.

б) Учет II-2 начала означает однозначность в выборе направления течения термодинамических процессов (исчезает их индифферентность по отношению к начальному и конечному состояниям, исчезает обратимость, характерная для квазистатической теории). В частности, если система является изолированной (см. § 5, п. 1а), т. е. фиксированы такие ее параметры как  $(\mathcal{E}, V, N)$ , система не работает,

$\delta W = 0$ , и через «двойные» стенки в нее не поступает тепло,  $\delta Q = 0$ , и при этом система не находится еще в состоянии термодинамического равновесия, то в соответствии с только что написанным соотношением неравновесные процессы в ней будут происходить так, что энтропия системы будет все время увеличиваться,

$$dS|_{\mathcal{E}VN} > 0.$$

Особо отметим, что самопроизвольное возрастание энтропии при стремлении системы к равновесному состоянию происходит только в изолированных системах, что подчеркнуто выше условиями зафиксированности величин  $\mathcal{E}$ ,  $V$ ,  $N$ . В других ситуациях такого условия на знак изменения энтропии, конечно, нет (но есть уже другие условия, следующие из того же неравенства II-2).

в) II-2 начало термодинамики позволяет определять не только направление течения реального процесса, но и исследовать ряд свойств равновесных состояний как предельных состояний неравновесной системы. Так, в приведенном выше примере энтропия изолированной системы будет увеличиваться до тех пор, пока система в соответствии с нулевым началом термодинамики (см. § 4, п. 2) не достигнет своего равновесного состояния, которое будет соответствовать максимальному значению энтропии при заданных внешних условиях

$$S|_{\mathcal{E}VN} = \max.$$

С математической точки зрения это условие (максимум по отношению к возможным изменениям параметров системы, не связанных с нарушением условий  $\delta W = \delta Q = 0$ ) означает целую программу действий: во-первых, условия экстремума (требование, чтобы в самой точке равновесия энтропия больше уже не менялась) определяют параметры самого равновесного состояния данной системы как функции заданных значений  $\mathcal{E}$ ,  $V$ ,  $N$ ; во-вторых, условие именно максимума (а не минимума) определяет условия устойчивости данного равновесного состояния (любые, даже флуктуационные



отклонения параметров системы от равновесных значений приводят к выходу из точки максимума, т.е. к уменьшению энтропии). Мы ограничимся только сделанными выше пояснениями, так как развитие этой очень нужной для термодинамической теории программы требует использования дополнительных математических приемов.

г) Говоря о неравновесных состояниях системы, мы по-прежнему использовали понятия  $\mathcal{E}$ ,  $S$ ,  $\delta Q$  и т.д. Необходимо осознавать степень обобщения их на неравновесные случаи. В соответствии со сказанным ранее в § 4, п. 3 относительно аддитивной природы термодинамических величин мы ограничиваемся рассмотрением только таких состояний системы, описание которых можно осуществить с помощью локальных термодинамических характеристик. Грубо говоря, система представляется как бы разбитой на части (минимум две, а может быть и много очень мелких), в каждой из которых с той или иной точностью реализуется состояние термодинамического равновесия, характеризуемое своим набором термодинамических параметров. Тогда энергия всей системы — это сумма энергий ее частей, энтропия — сумма энтропий составляющих ее подсистем и т.д.,

$$\mathcal{E} = \sum_k \mathcal{E}_k, \quad S = \sum_k S_k, \quad \delta Q = \sum_k \delta Q_k, \dots$$

Заметим кстати, что описание неравновесного состояния системы с помощью локальных значений параметров связано с использованием большого числа данных (полный набор термодинамических переменных для каждой из подобластей). Но все же число этих данных много меньше, чем число переменных, фиксирующих точное микроскопическое состояние системы (как мы указывали в § 5, п. 1б, для этого надо задать координаты и импульсы всех  $N$  частиц системы, где  $N \sim N_0 = 6 \cdot 10^{23}$ ). При приближении к равновесию число этих параметров существенно сокращается: вместо набора температур  $T_k$  — одна общая температура  $T$ , вместо набора плотностей  $n_k$  —

плотность числа частиц в равновесной системе  $n$  и т.д.

д) II-2 начало термодинамики является обобщением экспериментального материала, повседневного опыта и наблюдений над термодинамическими системами, и распространять его на нетермодинамические системы мы не имеем никаких оснований. Поэтому мы оставляем практически без подробного обсуждения волновавшую научный мир конца прошлого века и ставшую теперь исторической проблемой «тепловой смерти» Вселенной (Томсон 1852 г., а затем Клаузиус и т.д.). Согласно этой концепции во Вселенной как в замкнутой системе со временем должно наступить состояние термодинамического равновесия: энтропия достигнет своего максимума, температура всюду выравняется, — и все процессы просто замрут. Конечно, очень грустно осознавать, что Вселенная, уже просуществовавшая не один десяток миллиардов лет, когда-то сама, без какого-либо воздействия со стороны, без какого-либо катаклизма умрет тихой смертью, превратившись в однородный «кисель». Однако не надо печалиться. Теперь, когда представления о Вселенной и ее «устройстве» неизмеримо расширились (этот процесс ее постижения, начавшийся в первой четверти XX века, интенсивно продолжается и поныне), моделировать ее поведение в целом, исходя из аналогии с термодинамической системой (т.е. системой, поведение которой подчиняется закономерностям, установленным для таких объектов, которые доступны исследователям в земных лабораторных масштабах), представляется просто несерьезным.

## 2. Несколько задач на расчет изменения энтропии при необратимых процессах

Рассмотрим теперь несколько частных случаев, иллюстрирующих II-2 начало, оформив их в виде очень простых задач.

Задача 11.1. *Две порции воды одинаковой массы  $m$ , но имеющие разные температуры  $T_1$  и  $T_2$ , сливаются в общую*

емкость. Как изменится энтропия воды после установления в ней равновесия?

*Исходное состояние системы:* две равновесных подсистемы, имеющие разные температуры. *Конечное состояние:* обе системы в результате их теплового контакта самопроизвольно обмениваются некоторым количеством тепла, в результате чего наступает их общее равновесное состояние.

Оставаясь в рамках представлений, с успехом использованных нами при решении задачи 7.1 (калориметрирование), мы и теперь можем положить, что если  $T_1$  и  $T_2$  не сильно отличаются друг от друга (максимальное различие  $100^\circ\text{C}$  — от льда до кипятка), то можно пренебречь эффектами, связанными с изменением объема каждой порции воды, связанным с тепловым расширением. Тогда бесконечно малое изменение энтропии каждой порции можно записать в виде

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = mc \frac{dT}{T} = mcd(\ln T),$$

где  $c$  — удельная теплоемкость воды, полагающаяся постоянной ( $c = 1$  кал/г·град). Так как извне каких-либо энергетических поступлений не имеется, конечная температура  $\tilde{T}$  в силу  $m_1 = m_2 = m$  будет равна (см. задачу 7.1) полусумме исходных температур,

$$\tilde{T} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Так как

$$\int_{T_1}^{\tilde{T}} d(\ln T) = \ln \tilde{T} - \ln T_1 = \ln \frac{\tilde{T}}{T_1},$$

записывая изменение  $\Delta S = S_{\text{кон}} - \Delta S_{\text{нач}}$  энтропии системы как сумму изменений энтропий для каждой из порций воды, получаем ответ:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln \frac{\tilde{T}}{T_1} + \\ &+ mc \ln \frac{\tilde{T}}{T_2} = mc \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}. \end{aligned}$$

Согласно математическому приложению М-2 в § 8 величина  $\ln x \geq 0$  в области

$x \geq 1$ . Покажем, что под знаком логарифма, определяющего величину  $\Delta S$ , стоит величина, которая при любых  $T_1$  и  $T_2$  не может быть меньше единицы. Действительно, так как

$$(T_1 - T_2)^2 = T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2 \geq 0,$$

прибавив к обеим частям неравенства величину  $4T_1 T_2$ , получим

$$T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2 = (T_1 + T_2)^2 \geq 4T_1 T_2$$

(равенство реализуется только в случае  $T_1 = T_2$ , т.е. в случае, когда исходное состояние системы, состоящей из двух порций воды, является равновесным). Поэтому мы имеем

$$\Delta S \geq 0$$

в полном соответствии с II-2 началом термодинамики.

*Задача 11.2. Сосуд, имеющий объем  $V$ , разделен перегородкой на две равные части. В одной из них находится идеальный газ, в другой ничего нет. В результате прорыва перегородки газ заполняет весь объем  $V$ . Определить изменение его энтропии.*

Так как подвода энергии к системе нет, энергия газа  $\mathcal{E}$  в процессе его расширения в пустоту сохраняет свою первоначальную величину. Мы выяснили в § 8, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры  $T$ ,

$$\mathcal{E} = C_V T + \mathcal{E}_0,$$

поэтому после расширения идеального газа в пустоту его температура будет равна исходной.

В конце § 10 мы получили выражение для энтропии идеального газа

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln V + S_0.$$

При изотермическом расширении  $\frac{V}{2} \rightarrow V$  (неквазистатическом или ином — это даже неважно: у нас есть точная формула для  $S(V, T)$ , с помощью которой однозначно определяются энтропии начального и конечного состояний системы)

изменение энтропии газа будет равно

$$\begin{aligned}\Delta S &= S(T, V) - S\left(T, \frac{V}{2}\right) = \\ &= R \ln V - R \ln \frac{V}{2} = R \ln 2 > 0.\end{aligned}$$

Знак этого изменения полностью согласуется с II-2 началом термодинамики.

Сравним рассмотренный неквазистатический процесс расширения газа в пустоту с изотермическим квазистатическим расширением (медленное отодвигание поршня от положения  $\frac{V}{2}$  до  $V$ ). Так как в изотермическом случае  $\Delta \mathcal{E} = 0$ , поступающее в систему тепло, обеспечивающее режим  $T = \text{const}$  (обратим внимание: в рассмотренном выше случае тепло в систему не поступало), равно произведенной системой положительной работе,

$$\begin{aligned}\Delta Q &= \Delta \mathcal{E} + \Delta W = \Delta W = \\ &= \int_{v/2}^V p dV = RT \int_{v/2}^V \frac{dV}{V} = \\ &= RT \int_{v/2}^V d(\ln V) = RT \left( \ln V - \ln \frac{V}{2} \right) = \\ &= RT \ln 2 = T \Delta S.\end{aligned}$$

Естественно, что изменение энтропии газа будет точно тем же, что и в предыдущем неквазистатическом случае.

Никто не запрещает нам, квазистатически вдвигая поршень, вернуть газ в исходное состояние. При этом над ним будет совершаться работа, и поэтому работа самой системы будет равна

$$\Delta \tilde{W} = -\Delta W = -RT \ln 2 < 0.$$

Чтобы избежать повышения температуры, надо будет отводить от системы тепло  $\Delta \tilde{Q} = -RT \ln 2 < 0$ , при этом энтропия газа уменьшится на величину

$$\Delta \tilde{S} = \frac{\Delta \tilde{Q}}{T} = -\Delta S = -R \ln 2 < 0.$$

Обратим внимание: так как рассматриваемый вариант процесса предусматривает тепловой контакт с термостатом, т.е. система не является изолированной от окружающих ее тел, следствие II-2 начала,

сформулированное нами ранее для случая изолированных систем (закон возрастания энтропии в неравновесных процессах), соблюдаться не обязано.

*Задача 11.3. Сосуд, имеющий объем  $V$ , разделен перегородкой на две равные части. В каждой из частей находятся равные в молярном исчислении порции разных идеальных газов (например, по молю азота и кислорода). Система находится в состоянии равновесия. Определить, как изменится энтропия системы, если перегородка исчезнет и газы перемешаются друг с другом.*

Обозначая теплоемкости  $C_V$  разных газов как  $C_1$  и  $C_2$ , имеем для начальных значений энтропии каждого из газов

$$S_1 = C_1 \ln T + R \ln \frac{V}{2} + (S_0)_1,$$

$$S_2 = C_2 \ln T + R \ln \frac{V}{2} + (S_0)_2.$$

Так как температуры газов одинаковы, газовые константы  $R$  вследствие равного числа молей — тоже, то и давления по обе стороны от перегородки будут равны. Если убрать перегородку, то начнется процесс взаимодиффузии газов — процесс самопроизвольный и явно неквазистатический: будут существовать встречные потоки разных газов, а в равновесном и квазистатическом состояниях по их определению потоков быть не должно. Когда этот процесс закончится, каждый газ займет объем  $V$  (они будут как бы вложены друг в друга), каждый газ как бы «расширится в пустоту» (см. задачу 11.2), и изменение его энтропии будет равно  $R \ln 2$ . Общее изменение энтропии этих двух газов представится в виде

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \\ &= R \ln 2 + R \ln 2 = 2R \ln 2 > 0\end{aligned}$$

(знак изменения энтропии полностью соответствует II-2 началу термодинамики). Это изменение энтропии, не связанное с изменением температуры, давления в системе и т.д., а только с необратимым перемешиванием газов, называют *энтропией смешения*.

В задачах 11.2 и 11.3 мы сделали частный выбор объемов подсистем  $V_1 = V_2 = V/2$  исключительно с целью сделать математическую сторону проблемы по возможности элементарной. По той же причине выбраны равные молярные количества газов. При произвольном выборе этих величин расчеты будут сложнее, но качественная сторона вопроса останется той же: при перемешивании разных газов  $\Delta S > 0$ .

Задача 11.4. *Вскипевший чайник, содержащий  $m$  г воды, снимают с огня, и он остывает до комнатной температуры  $T$ . Определить изменение энтропии воды  $\Delta S$ .*

Количество тепла, отведенное от воды в процессе ее остывания

$$\Delta Q = mc(T - T_{\text{кип}}) = -mc \Delta T < 0,$$

здесь мы обозначили  $\Delta T = T_{\text{кип}} - T$ . Так как бесконечно малое изменение энтропии (см. задачу 11.1) равно

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = mc \frac{dT}{T} = mcd(\ln T),$$

ее изменение при остывании воды на конечную величину  $\Delta T$  будет определяться интегралом

$$\begin{aligned} \Delta S &= mc \int_{T_{\text{кип}}}^T d(\ln T) = mc (\ln T - \ln T_{\text{кип}}) = \\ &= -mc \ln \frac{T + \Delta T}{T} = -mc \ln \left( 1 + \frac{\Delta T}{T} \right) < 0. \end{aligned}$$

Несмотря на то, что процесс остывания чайника происходит самопроизвольно и что количество отдаваемого им тепла  $\Delta Q$ , грубо говоря, пропадает зря,

изменение энтропии воды  $\Delta S < 0$  — система (чайник) не является изолированной, и закон возрастания энтропии для нее не имеет места. Если же мы учтем, что  $\Delta Q$  было передано комнате, которая вместе с чайником составляет изолированную систему, то придем к усложненному варианту задачи 11.1, решение которой опять послужило бы иллюстрацией к закону возрастания энтропии (но энтропии чайника и комнаты вместе).

Задача 11.5. *В изолированной комнате со стола высотой  $h$  падает на пол кирпич массой  $m$ . Оценить изменение энтропии системы.*

За время описанного процесса система не имела извне никаких энергетических поступлений. В результате неупругого удара кирпича об пол его потенциальная энергия  $mgh$  полностью перешла в тепловую, т.е.  $\Delta Q = mgh$ , откуда для изменения энтропии системы получаем

$$\Delta S \cong \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mgh}{T} > 0$$

(мы положили, что в результате выделившегося количества тепла  $\Delta Q$  температура всей комнаты со всеми находящимися в ней предметами вместе со свалившимся кирпичом изменится столь незначительно, что можно воспользоваться дифференциальной формой II начала  $\delta Q = T dS$ , поставив вместо дифференциальных символов  $d$  и  $\delta$  малые приращения, обозначаемые буквой  $\Delta$ ).

# Микроскопическая теория (элементы кинетических представлений о природе теплового движения)

## § 12

### 1. Введение и математические дополнения

В § 2, рассматривая в целом вопрос о характере теплового движения в системах, состоящих из очень большого числа частиц, мы пришли к общему представлению о нем как об одновременном механическом (т.е. подчиняющемся законам механики) движении взаимодействующих друг с другом частиц. В принципе не важно, являются ли исходные законы движения этих частиц классическими (т.е. законами механики Ньютона) или квантовыми. Вопрос о достаточности использования классического приближения в статистической физике решается на более высоком, чем наш, уровне и решается однозначно, но только при рассмотрении уже совершенно конкретных физических проблем, так как это приближение не имеет универсального и общего для всех видов движения критерия применимости. Несмотря на явную соблазнительность общего рассмотрения, мы все же в дальнейшем ограничимся классическим вариантом описания этого микроскопического движения: он достаточно нагляден, так как целиком основывается на классических представлениях о механическом движении, и существенно проще в математическом отношении.

Сразу отметим, что даже на этом «классическом» уровне рассмотрения возникает ряд обстоятельств, с которыми мы встречаемся впервые и которые еще нам не знакомы.

Вспомним, что в разделе «механика» были рассмотрены (и точно решены)

такие задачи как движение тела, брошенного под углом к горизонту, движение по наклонной плоскости, гармонический осциллятор (или математический маятник), упругое и неупругое столкновения двух шаров — и это, пожалуй, все. Дело не в ограниченном числе сюжетов, подобных задач можно было бы и еще добавить, а в том, что в упомянутых выше примерах решается вопрос о движении одного тела (в крайнем случае — двух тел), в то время как в тепловом движении термодинамической системы принимает участие очень большое число частиц  $N \sim 10^{23}$ . Хотя бы только по этой причине точная информация о механическом движении какой-либо одной из них (или даже пары частиц) не определяет общей картины: относительный вклад этой частицы в общие характеристики всей системы просто ничтожен (как  $1 : N \sim 10^{-23}$ ). Точное же описание (т.е. одновременное решение дифференциальных уравнений движения для всех частиц сразу) теоретически возможно, но практически неосуществимо. Напомним, что в теоретической механике точно в аналитической форме решается только задача двух взаимодействующих друг с другом тел, а задача трех тел — уже только в приближениях. Это обстоятельство хорошо известно еще со времен Ньютона: в астрономии точно решается так называемая задача Кеплера — задача о движении только одной планеты вокруг Солнца (или одной луны вокруг планеты), а если этих планет (или лун) несколько, и они, хотя и относительно слабо, но тоже в соответствии с законом тяготения Ньютона притягиваются друг



к другу, как бы «возмущая» этим своим взаимодействием основное орбитальное движение, то решение может быть получено только с помощью приближенных методов.

Далее, даже если отбросить все эти математические трудности, отнеся их к «формальным», и предположить, что каким-то необъяснимым путем мы получили в свое распоряжение целиком всю «пачку» этих решений (точных или полученных с помощью современных компьютерных методов приближенных решений — это в данном случае не важно) в аналитической или цифровой записи (т.е. получили математическую запись траекторий движения каждой из частиц системы в течение какого-то заранее выбранного интервала времени  $\Delta t$ ), то возникает естественный вопрос, что делать с этими записями. Ведь их  $10^{23}$  штук. Если даже предположить, что траекторию каждой частицы удалось записать на одном листе тонкой бумаги (такой, что 10 ее листов составят пачку толщиной 1 мм), то высота «пачки» из  $10^{23}$  таких листов составит  $10^{16}$  км. И дело тут не в том, что эта величина имеет фантастический и явно взвешенный масштаб (напомним, что радиус Земли составляет около  $6,4 \cdot 10^3$  км, расстояние до Солнца — около  $15 \cdot 10^7$  км; в переводе на астрономические единицы  $10^{16}$  км — это  $10^3$  световых лет), а в том, что этой информацией даже воспользоваться никто не сможет без какой-то еще дополнительной ее обработки с целью сокращения информации о системе до уровня человеческих возможностей. Между тем попытки точно (с точки зрения механики) проанализировать характер движения системы многих тел делались и раньше (в начале XX века), делаются и теперь (уже с помощью достаточно мощных ЭВМ), но это всегда, во-первых, очень частные упрощенные модельные случаи и, во-вторых, это системы не слишком большого числа «частиц» (порядка десятков или в крайнем случае сотни). Следует сразу отметить, что эти исследования были нацелены не на описание динамики самих систем как ме-

ханических объектов, а скорее на доказательство правильности использования для этой цели методов, основанных на вероятностном подходе и называемых теперь статистическими. Несколько позже мы еще вернемся к обсуждению результатов подобных численных (или «машинных») экспериментов. А сейчас нам приходится констатировать, что использование аппарата механики для описания поведения системы  $N$  тел, ее свойств, особенностей и т.д. уже только вследствие наличия чисто «технических» трудностей, оказывается нецелесообразным.

Но это еще не все. По мере увеличения общего числа частиц в системе в ней начинают проявляться новые, не свойственные механическим системам особенности, специфические для таких систем закономерности, не вытекающие из простого суммирования индивидуальных механических движений. В возникновении этих особенностей существенную роль играет именно массовый характер движения частиц в термодинамических системах, тогда как данные об индивидуальных свойствах и движении отдельных частиц как бы отодвигаются на второй план. С некоторыми такими самыми общими особенностями рассматриваемых нами систем мы уже имели дело в § 4. Действительно, использование таких параметров, как, например, температура, свойственно только для термодинамических систем (в механике такого параметра нет вообще), а 0-е начало термодинамики вообще свойственно только термодинамическим системам (в механике требование, чтобы все без исключения системы при неизменных внешних условиях самопроизвольно достигали своего состояния равновесия, является совершенно чужеродным).

Это массовое движение частиц на первый взгляд носит хаотический и вроде бы совершенно нерегулярный характер, не подчиняющийся никаким законам (в газе, например, молекулы двигаются по всем направлениям с любыми скоростями, прочерчивая самые замысловатые траектории, и следить за ними вследствие



хаотичности этого движения нет уже никакого смысла). Возникающая перед нами, таким образом, проблема — это не попытка как-то ликвидировать или смягчить возникающую по указанным выше причинам «недостаточность знания» (с точки зрения механического понимания) о микроскопическом состоянии системы, а поиск и установление новых по отношению к механике закономерностей, специфичных для «хаотического» движения многих объектов, частным случаем которого является тепловое движение в термодинамических системах. То, что на непросвещенный взгляд представляется абсолютным беспорядком, сплошной нерегулярностью, или то, что обычно называют хаосом, на самом деле не является воплощением вседозволенности, а подчиняется определенным закономерностям, имеет определенные «правила поведения», которые могут быть записаны как совершенно конкретные математические соотношения, связывающие интересующие нас физические величины и параметры рассматриваемых нами «хаотических» состояний системы.

Естественно, что для всего этого нужен и соответствующий математический аппарат. Аппарат, обслуживающий механику, основанный на решении уравнений движения Ньютона, записанных в форме дифференциальных уравнений, как мы выяснили, хотя и остается верным, но совершенно неэффективен. Причина этой неэффективности — в чрезвычайной детализации описания системы: как мы уже говорили в § 5, микроскопическое состояние при механическом подходе к системе фиксируется заданием точных значений координат и скоростей (или импульсов) всех  $N$  частиц, т. е. набором  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_N)$  — это  $3N \times 2 = 6N$  величин. Откажемся от такой точной фиксации, размоем четкие границы описания механических событий и будем говорить не « $i$ -я частица имеет координату  $\mathbf{r}_i = (x, y, z)_i$  и скорость  $\mathbf{v}_i = (v_x, v_y, v_z)_i$ », а так: « $i$ -я частица может иметь данные значения координат и скоростей с данной вероятностью

$w_i(x, y, z; v_x, v_y, v_z)$ ». Если мы вспомним, что параметры термодинамической системы, описывающие ее макроскопическое состояние, определяются для всей системы в целом как *средние* значения (т. е. без учета флуктуационных отклонений, связанных именно с молекулярным движением, происходящим в системе, см. § 4), то для рассмотрения систем из большого числа частиц такое «размытие» уже не будет казаться чем-то чужеродным, а скорее вполне естественным и целесообразным. Пока еще не определив, что такое «вероятность» (это мы сделаем в очередном математическом дополнении) как математическое понятие, мы сразу ощущаем огромный намечающийся формальный выигрыш: так как все  $N$  частиц одинаковы (для простоты рассуждений будем рассматривать газ из одинаковых молекул), то и все функции  $w_i$  (где  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ) совпадают друг с другом, и нам как бы предоставляется возможность работать не с функциями от  $6N$  аргументов, где  $N \sim 10^{23}$ , а только с функцией от координат и импульсов (или скоростей) одной частицы (в более сложных случаях — двух, а иногда и трех частиц, но это именно в сложных задачах теории; важно то, что число аргументов у используемых в теории математических объектов вполне обозримо, это никак не  $N \sim 10^{23}$ , которое мы обязаны еще устремить к бесконечности в соответствии с § 4, п. 3). Поэтому с практической точки зрения такой «вероятностный» подход к развитию теории представляется очень рациональным (его неизбежность была окончательно осознана и утвердилась в науке на общем уровне рассмотрения, включая квантовомеханический, лишь в первой четверти XX века).

Чтобы то, что мы собираемся делать, выглядело вполне грамотно, целесообразно математическую сторону проблемы рассмотреть отдельно как дополнение. Теория вероятностей — это большой и вполне самостоятельный раздел математики, в котором, как это часто случается, помимо разной сложности конкретных проблем и прикладных задач есть

и тонкие вопросы, связанные с постановочными моментами теории, относительно которых среди математиков долгое время существовали разные мнения. Окончательная же аксиоматика теории вероятностей (по А. Н. Колмогорову) сложилась только в XX веке. Не поднимаясь к этим высотам, мы выберем качественный подход, соразмерный нашему математическому уровню, и будем оперировать не абстрактными схемами, а вполне наглядными ситуациями, на примере которых мы и попытаемся ввести те немногие сведения из теории вероятностей, которые нам будут необходимы при рассмотрении систем, состоящих из большого числа частиц.

### М-1. Понятие вероятности

Сначала немного истории. Введение исходных понятий теории вероятностей связывают с именами французских ученых Пьера Ферма, Блеза Паскаля, голландца Христиана Гюйгенса (все трое — середина XVII в.) и современника и коллеги М. В. Ломоносова Даниила Бернулли (конец XVII в.). Чтобы как-то соотнести время возникновения этой математической дисциплины с другими научными событиями, напомним, что основной труд Исаака Ньютона «Начала» был опубликован в 1687 году, т.е. как раз в тот же самый отрезок времени — середина — конец XVII века.

Примечательно не совпадение времен, а то, что наряду с началом разработки полностью детерминированного подхода к описанию явлений природы (механика — только первая ступень этого подхода, впоследствии он был развит для описания и других видов движения) развивалась и иная идея, согласно которой фиксация состояния и деталей эволюции системы с достоверной точностью не была обязательной, напротив, все результаты рассмотрения определялись как в той или иной мере вероятные.

И если детерминированный подход, поддерживаемый мощным развитием математических методов, главенствовал в те-

оретической физике вплоть до начала XX века, то уже начиная с нашего столетия все более и более стали утверждаться представления, которые, не отвергая «точных» законов классической механики, дали возможность представлять состояния системы уже в вероятностном их описании, что давало возможность судить и о вероятности их реального воспроизведения. С первой четверти XX в. использование вероятностных методов стало особенно актуальным в связи с развитием в этот период квантовой теории, согласно которой «точная» (в традиционном понимании на основе классической механики) фиксация параметров не только всей системы многих тел, но даже отдельной частицы, принципиально невозможна, а сами значения параметров могут фигурировать лишь как в той или иной степени вероятные. В связи с этим такие основные понятия, как «микроскопическое состояние системы», «наблюдаемая величина» и т. д., становятся иными, принципиально отличными от принятого в классической механике их толкования.

В настоящем пособии, как уже отмечалось ранее, мы ограничимся рассмотрением лишь классических систем. Для них привлечение вероятностного подхода органично связано с многочастичностью системы и формальными трудностями, возникающими при попытках чисто «механического» их рассмотрения. Интересно в связи с этим отметить, что к концу XX в., отмеченному интенсивным развитием вычислительных методов и расчетов, выполняемых уже не людьми «вручную», а электронными компьютерами, стало возможным решать уравнения механики для некоторых частных модельных систем из «многих» (не более ста) частиц. Произошел своеобразный возврат к достатистической идеологии, как бы «прилив» идей и попыток «точного» решения задач статистической физики. При этом помимо удовлетворения чисто спортивного интереса выяснилось, что результаты этих математических экспериментов с поразительной настойчивостью подтверждают выводы, полученные

с помощью основанных на идеях теории вероятностей статистических методов исследования систем из большого числа молекул.

**1-А.** Перейдем теперь собственно к теории вероятностей и вместо общих декларативных заявлений об ее основах начнем наше рассмотрение с простейшего примера: бросания монетки, в результате которого выпадает орел или решка (решетка). При самом бытовом подходе к вопросу «что выпадет?» каждый скажет заранее: 50% за орла и 50% за решку (или, как любят говорить наши друзья, fifty-fifty). Следуя опыту математиков, отнесем ожидаемый результат к полным 100% выпадения или орла или решки (т. е. любого результата при одном бросании), т. е. введем относительную долю выпадения орла или решки  $50\% : 100\% = 1/2$  и будем говорить не «пятьдесят на пятьдесят», а «половина на половину». Назовем теперь одну половину вероятностью выпадения орла  $w_{ор}$ , а другую вероятностью выпадения решки  $w_{реш}$ . Будем иметь, включая полную вероятность любого из этих двух событий  $w_{полн}$ ,

$$w_{ор} = \frac{1}{2}, \quad w_{реш} = \frac{1}{2},$$

$$w_{полн} = w_{ор} + w_{реш} = 1.$$

То, что вероятность выпадения орла равна 0,5, вовсе не означает, что из 1000 бросаний монетки 500 раз выпадет орел. Число  $N_{ор}$  может оказаться равным 482, 506 или еще чему-либо. Важно то, что при неограниченном увеличении числа бросаний  $N$  относительная доля выпадения орла стремится к величине  $w_{ор}$ :

$$\frac{N_{ор}}{N} \Big|_{N \rightarrow \infty} \longrightarrow w_{ор}, \quad \frac{N_{реш}}{N} \Big|_{N \rightarrow \infty} \longrightarrow w_{реш}.$$

Сделаем несколько замечаний по поводу сказанного выше.

**1.** Мы написали последние формулы для  $w_{ор}$  и  $w_{реш}$  как, вроде бы, само собой разумеющиеся, абсолютно естественные и очевидные. Если по-серьезному, то это не совсем так и, чтобы успокоить эрудированного читателя, заметим, что при строгом построении математической теории

вероятностей, основанном на достаточно абстрактном введении самого понятия вероятности, эти предельные формулы для  $w_{ор}$  и  $w_{реш}$  появляются в результате доказательств соответствующих теорем.

**2.** Мы взяли пример с монеткой только ради бытовой наглядности. Совсе не обязательно «орел или решка», это может быть «+ или -», «да или нет», «вверх или вниз», «нуль или единица» — т. е. любая двоичная система с равнореализуемыми элементами.

**3.** Мы рассмотрели частный пример симметричной монетки. Однако может оказаться, что монета чуть прогнута, а ее край несимметрично стесан. Тогда уже о равновозможности выпадения орла или решки говорить нельзя: вместо «50 на 50» будет, например, «40 на 60», т. е.

$$w_{ор} = \frac{40}{100} = \frac{2}{5}, \quad w_{реш} = \frac{60}{100} = \frac{3}{5}$$

или еще какое-либо соотношение между  $w_{ор}$  и  $w_{реш}$ .

**1-Б.** Теперь рассмотрим более интересный случай — игральный кубик с цифрами на гранях от 1 до 6. Так как в абсолютно правильном кубике выпадение любой из цифр равновозможно, будем иметь и равенство вероятностей

$$w_1 = w_2 = w_3 = w_4 = w_5 = w_6.$$

Так как вероятность выпадения любого из чисел  $n$  при одном бросании равна единице (или 100%), численное значение вероятностей  $w_n$ , где  $n = 1, 2, \dots, 6$ , в рассматриваемом случае равновозможных их значений определяется сразу: вынося постоянную величину  $w_n = w_1$  за знак нормировочной суммы, получаем

$$1 = \sum_{n=1}^6 w_n = w_1 \sum_{n=1}^6 1 = 6w_1,$$

откуда

$$w_n = \frac{1}{6}, \quad n = 1, 2, \dots, 6.$$

Используя пример с кубиком, целесообразно продвинуться несколько дальше в смысле общего понимания вероятностного описания каких-либо ситуаций.

Прежде всего обратим внимание на процедуру сложения вероятностей. Мы уже, определяя вероятность выпадения любого из чисел  $n$ , сложили все шесть  $w_n$  и получившуюся полную вероятность объявили единицей. Ее появление достаточно очевидно: пусть из большого числа  $N$  бросаний кости по  $N_1, N_2, \dots$  раз выпали значения  $1, 2, \dots$ . Тогда, используя с одной стороны предельное соотношение для вероятности

$$\frac{N_n}{N} \Big|_{N \rightarrow \infty} \rightarrow w_n,$$

имеем

$$\frac{N_1 + N_2 + \dots}{N} = \frac{N_1}{N} + \frac{N_2}{N} + \dots \rightarrow \\ \rightarrow w_1 + w_2 + \dots = w_{\text{полн}},$$

а с другой — очевидное равенство

$$\frac{N_1 + N_2 + \dots}{N} = 1,$$

что и дает  $w_{\text{полн}} = 1$ .

С помощью того же предельного соотношения для  $w_n$  можно определить, например, вероятность того, что в результате бросания выпадет четное число очков:

$$\frac{N_2 + N_4 + N_6}{N} \rightarrow w_2 + w_4 + w_6 = w_{\text{четн}} = \frac{1}{2},$$

вероятность того, что выпадет или  $n = 1$ , или  $n = 2$ :

$$\frac{N_1 + N_2}{N} \rightarrow w_1 + w_2 = \frac{1}{3},$$

вероятность того, что не выпадет  $n = 6$  (т. е. выпадет любое другое число):

$$\frac{N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5}{N} = \\ = 1 - \frac{N_6}{N} \rightarrow 1 - w_6 = \frac{5}{6},$$

и т. д. Пусть теперь цифры  $n = 1, 2, \dots, 6$ , обозначенные на гранях кубика, — это очки (или рубли). Определим, какое среднее значение очков (или рублей) выпадет за одно бросание кубика. Используя числа  $N_1, N_2, \dots$ , среднее арифметическое

число очков, заработанных в результате одного бросания при общем числе  $N$  бросаний кубика можно записать как

$$\bar{n} = \frac{N_1 \cdot 1 + N_2 \cdot 2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots} = \sum_{n=1}^6 \frac{N_n}{N} \cdot n,$$

откуда в пределе большого числа  $N$  получаем формулу для среднего значения числа очков

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^6 w_n \cdot n.$$

В математической литературе среднее значение, определяемое этой формулой, называют «математическим ожиданием» величины  $n$ . Расчет  $\bar{n}$  для кубика, на гранях которого стоят значения  $1, 2, \dots, 6$ , очень прост:

$$\bar{n} = \frac{1}{6}(1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6) = \frac{7}{2} = 3,5,$$

т. е. в среднем за одно бросание выпадает 3,5 очков. Реально же выпадает какое-то целое число от 1 до 6.

Пойдем теперь еще дальше и попробуем оценить разброс выпадающих значений  $n$  около среднего значения  $\Delta n = n - \bar{n}$ . Среднее значение от отклонения  $\Delta n$  никакой информации не содержит, действительно,

$$\overline{\Delta n} = \overline{(n - \bar{n})} = \sum_n w_n (n - \bar{n}) = \\ = \sum_n w_n n - \bar{n} \sum_n w_n = \bar{n} - \bar{n} \cdot 1 = 0,$$

и это понятно, так как отклонения величины  $n$  происходят в обе стороны от ее среднего значения  $\bar{n}$ . Чтобы «погасить» знакопеременность величины  $\Delta n$ , рассмотрим среднее от ее квадрата:  $\overline{(\Delta n)^2}$  — среднее квадратичное отклонение величины  $n$  от своего среднего значения (математики называют эту величину «дисперсией» величины  $n$ ),

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{(n^2 - 2n\bar{n} + \bar{n}^2)} = \\ = \sum_n w_n n^2 - 2\bar{n} \sum_n w_n n + \\ + \bar{n}^2 \sum_n w_n = \overline{n^2} - 2\bar{n} \cdot \bar{n} + \bar{n}^2,$$

откуда следует важная формула, определяющая дисперсию величины  $n$ :

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

В нашем примере с кубиком ( $w_n = 1/6$ ,  $n = 1, 2, \dots, 6$ ) имеем

$$\begin{aligned} \overline{n^2} &= \sum_n n^2 w_n = \\ &= \frac{1}{6}(1 + 4 + 9 + 16 + 25 + 36) = \frac{91}{6} \end{aligned}$$

и

$$\overline{(\Delta n)^2} = \frac{91}{6} - \frac{49}{4} = \frac{35}{12}.$$

Средняя величина «размытия» значений  $n$  около среднего значения  $\overline{n}$  составляет, таким образом, величину

$$\delta n = \sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} \cong 1,71,$$

а относительная величина этого размытия, называемая часто относительной флуктуацией, составит

$$\frac{\delta n}{\overline{n}} = \sqrt{0,245} \cong 0,488 \cong 0,5.$$

Сделаем теперь несколько обобщающих замечаний по поводу полученных выше результатов.

1. На гранях игрального кубика у нас были написаны целые числа  $n = \{1, 2, \dots, 6\}$ . Сохраним эти числа в качестве номеров граней, а на них самих напишем (или каждой из них сопоставим) какие-либо другие шесть величин  $F = \{F_1, F_2, \dots, F_6\}$ . Если мы заинтересуемся средним значением величины  $F$ , то мы, подставляя в сделанную выше выкладку для расчета  $\overline{n}$  вместо величин  $n$  соответственно величины  $F_n$ , получим формулу той же структуры, что и формула для  $\overline{n}$ :

$$\overline{F} = \frac{N_1 F_1 + N_2 F_2 + \dots}{N} = \sum_n \frac{N_n}{N} F_n,$$

откуда

$$\overline{F} = \sum_n w_n F_n. \quad (*)$$

Аналогично для дисперсии (среднего квадратичного отклонения величины  $F$  от

своего среднего значения) — тоже знакомую нам конструкцию

$$\overline{(\Delta F)^2} \equiv \overline{(F - \overline{F})^2} = \overline{F^2} - (\overline{F})^2, \quad (**)$$

где  $\overline{F^2}$  согласно общей формуле (\*) равно

$$\overline{F^2} = \sum_n w_n F_n^2,$$

и т. д.

2. В нашем втором примере индекс  $n$  пробегает шесть значений (в примере с монеткой — два значения). Но игральная кость не обязательно должна быть кубиком, она может быть, например, тетраэдром ( $n = 1, 2, 3, 4$ ), октаэдром ( $n = 1, 2, \dots, 8$ ), додекаэдром ( $n = 1, 2, \dots, 12$ ) и т. д. Так как представления о многогранниках становятся, в конце концов, хлопотными и совсем уже искусственными, лучше и проще вместо них в игре использовать колесо (или диск) типа волчка, рулетки или колеса игры в поле чудес, разделив его на соответствующее число (2, 4, 6, 8, 12, ...) равных секторов. Совершенно ясно, что связывать число секторов с числом граней правильной фигуры теперь вовсе не обязательно, это число может быть любым (к примеру, в астрономии и геометрии круг делится на 360 градусов, градус — на 60 минут и т. д.). Эти секторы можно перенумеровать, каждому  $n$ -му сектору поставить в соответствие свое значение  $F_n$ , и наши формулы (\*) и (\*\*) опять останутся в силе.

3. В предыдущих разделах мы полагали, что игральный кубик идеально симметричен, что все его грани абсолютно одинаковые и игральный диск идеально сбалансирован и разделен на абсолютно одинаковые секторы. Это давало нам одинаковые значения  $w_n$  для  $n = 1, 2, \dots$ . Предположим теперь (как в случае монетки), что центр тяжести кубика смещен так, что  $n = 1$  выпадает реже, а  $n = 6$  — чаще, чем оставшиеся «боковые» значения  $n = 2, 3, 4, 5$ . Например,  $w_1 = 0,1$ ,  $w_6 = 0,3$ ,  $w_2 = 0,15$  (рис. 65). Если мы теперь подсчитаем среднее число очков, выпадающих за одно бросание кубика,

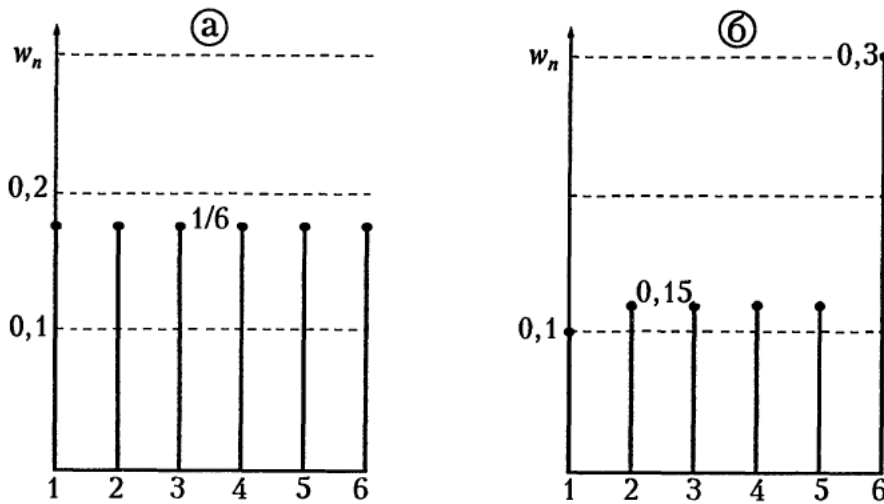


Рис. 65. Распределение вероятностей  $w_n$  в случаях сбалансированного (а) и несбалансированного (б) кубиков

то получим совсем другой результат, чем раньше,

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^6 n w_n = 0,1 \cdot 1 + 0,15 \cdot (2 + 3 + 4 + 5) + 0,3 \cdot 6 = 4,$$

но сама процедура расчета среднего значения при этом совершенно не изменится: формула (\*) остается верной. То же самое относится и к формуле (\*\*) для дисперсии.

**1-В.** Оставим теперь в покое монетку и игральный кубик и рассмотрим более детально, что можно сделать с игральным кругом, повернув который, мы ждем остановки, чтобы определить, какой из его секторов попал на неподвижный указатель. Если круг разделен на два равных сектора, то это аналог монетки, если на шесть — аналог игрального кубика, и т. д. Все другие варианты деления на сектора — это уже усложнение (и одновременно обобщение) игровой процедуры. Предположим сначала, что круг идеально сбалансирован, так что остановка любой точки его края против фиксированного указателя (рис. 66) имеет одну и ту же вероятность. Выберем какую-либо точку края диска в качестве начала отсчета координаты точки (или угла) остановки диска и отградуируем край диска, используя стандартные угловые переменные, например радианы (или градусы). Отложим эту величину по оси абсцисс

(рис. 67) и на отрезке  $0 \leq x < 2\pi$  (или  $0 \leq x < 360^\circ$ ) как на основании построим прямоугольник такой высоты  $w_0 = 1/2\pi$  (или  $w_0 = 1/360$ ), чтобы его площадь была равна единице. Разделив круг на два сектора  $0 \leq x_1 < \pi$ ,  $\pi \leq x_2 < 2\pi$ , мы получим волчок, работа с которым полностью эквивалентна бросанию монетки. При этом вероятность «выпадения» первого сектора  $w_1 = 0,5$  изобразится на рис. 67 площадью прямоугольника с основанием  $0 \leq x_1 < \pi$ , а второго сектора — площадью прямоугольника с основанием  $\pi \leq x_2 < 2\pi$ . Если мы разделим круг на

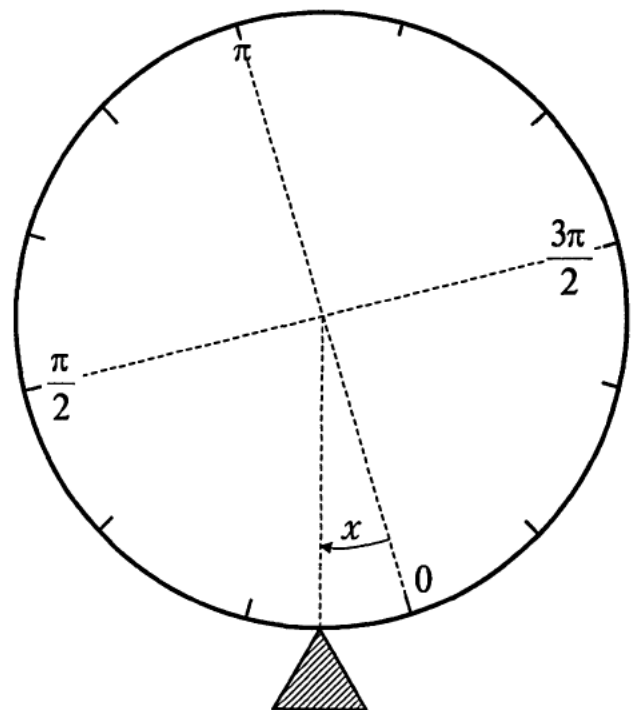


Рис. 66. Схема игрального круга



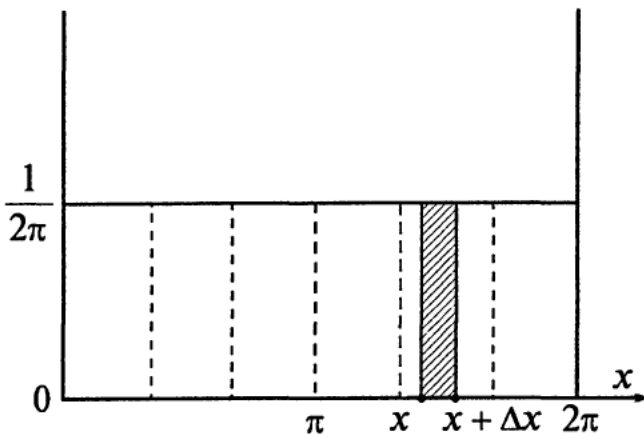


Рис. 67. Функция распределения плотности вероятностей для полностью сбалансированного круга

шесть частей по  $\pi/3$  (по  $60^\circ$ ), то получим аналог игрального кубика, причем вероятности  $w_1 = w_2 = \dots = w_6 = 1/6$  изображены на рис. 67 шестью равновеликими прямоугольниками с одинаковыми основаниями  $\pi/3$ . Это деление, если понадобится, можно продолжить и далее.

Рассмотрим теперь вероятность  $P(x, x + \Delta x)$  того, что при остановке диска острие указательной стрелки будет находиться против сектора  $(x, x + \Delta x)$ . Из предыдущего ясно, что эта вероятность будет равна площади заштрихованного на рис. 67 прямоугольника с основанием  $\Delta x$  и высотой  $w_0 = 1/2\pi$ ,

$$P(x, x + \Delta x) \equiv \Delta W_x = w_0 \cdot \Delta x.$$

Из этой формулы видно, что, если мы хотим «уточнить» координату остановки диска и с этой целью уменьшаем интервал  $(x, x + \Delta x)$ , то вероятность  $\Delta W_x$  будучи пропорциональной  $\Delta x$  тоже стремится к нулю. Чтобы работать с конечными величинами, введем величину

$$\frac{\Delta W_x}{\Delta x} = w(x) = w_0,$$

называемую плотностью вероятности. В нашем случае идеально сбалансированного диска эта величина является константой. В связи с этим вероятность того, что при остановке диска стрелка указателя окажется против сектора  $x_1 \leq x < x_2$  произвольной величины  $(x_2 - x_1)$ , определится площадью прямоугольника с осно-

ванием  $(x_2 - x_1)$  и высотой  $w_0$ , т. е.

$$P(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} w_0 dx = w_0(x_2 - x_1).$$

Дело, однако, существенно меняется, если диск не совсем симметричен. Пусть, например, «дефект» диска таков, что значение  $x = \pi$  ( $x = 180^\circ$ ) является наиболее предпочтительным из всех значений переменной  $x$ , т. е. диск будет останавливаться против указателя чаще тем своим краем, который помечен как  $x = \pi$  (например, при вертикальном расположении диска на отметку  $x = \pi$  прикреплен дополнительный грузик). Плотность вероятности  $w(x)$  уже не будет константой, а будет иметь вид, схематично изображенный на рис. 68 (детали функции  $w(x)$  зависят от конкретного вида «неоднородности» диска, от его конструкции и т. д. — мы отвлекаемся от всех этих частности). Вероятность того что указатель при остановке диска попадет в сектор  $(x, x + \Delta x)$  определится теперь не прямоугольником, изображенным на рис. 67, а площадью, заштрихованной на рис. 68 вертикальной

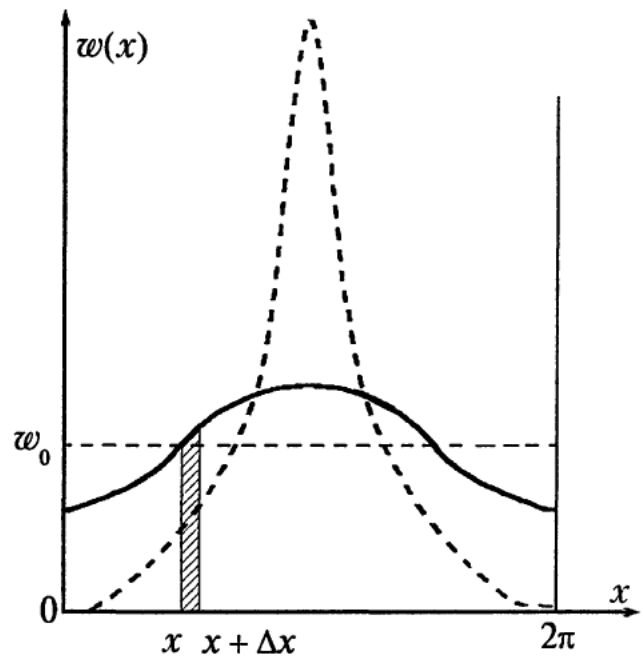


Рис. 68. Функция распределения плотности вероятностей для несбалансированного круга. Пунктиром даны графики  $w(x)$  для сбалансированного круга ( $w(x) = w_0$ ) и для случая сильной разбалансировки (большой дополнительный грузик)

полоски с косым верхом. Вероятность диску остановиться где угодно равна единице, следовательно и сумма площадей всех таких полосок должна быть равна единице:

$$\begin{aligned} \sum_{\text{по всем } \Delta x} P(x, x + \Delta x) &= \sum_{\text{по всем } \Delta x} \Delta W_x = \\ &= \sum_{\text{по всем } \Delta x} w(x) \Delta x \rightarrow \\ &\rightarrow \int_0^{2\pi} w(x) dx = 1. \end{aligned}$$

Если мы возьмем часть круга, например сектор  $\frac{\pi}{2} \leq x < \frac{3}{2}\pi$  (полукруга около центра  $x = \pi$ ), то вероятность того, что указатель при остановке круга окажется против этого сектора будет равна площади

$$\int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3}{2}\pi} w(x) dx = w_1,$$

которая уже больше, чем 0,5, а величина вероятности выпадения оставшейся части круга  $w_2 = 1 - w_1$  — меньше 0,5, и мы получаем модель, эквивалентную игре в орлянку с несимметричной монеткой. В общем же случае вероятность того, что  $x$  попадет не в малый интервал  $\Delta x$ , а в заданный конечный интервал значений  $x_1 \leq x \leq x_2$ , будет определяться суммой площадей прилегающих друг к другу узких столбиков или, в пределе  $\Delta x \rightarrow dx$ , площадью соответствующей фигуры, ограниченной сверху функцией

$w(x)$ , а справа и слева вертикальными линиями  $x_1$  и  $x_2$ , т. е. интегралом

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} w(x) dx.$$

До сих пор у нас диск кружился как бы впустую. Теперь вернемся к «игре» и, разделив круг на  $N$  равных частей (например, на 6 частей), припишем каждому сектору свою «цену»  $F_n$ , где  $n = 1, 2, \dots, N$  (например, при  $N = 6$  для аналогии с игральным кубиком мы должны положить  $F_n = 1, 2, \dots, 6$ ). Так как все представления, введенные нами в предыдущих разделах, остаются в силе и для игрального диска, среднее значение величины  $F$  будет определяться все той же формулой (\*). Однако теперь мы можем, увеличивая число секторов  $N$  и делая их все более узкими, перейти от ступенчатого к непрерывному распределению величины  $F$  (рис. 69):

$$\begin{aligned} F &= \{F_1, F_2, \dots, F_N\} = \\ &= \{F(x_1), F(x_2), \dots, F(x_N)\} \rightarrow F(x), \end{aligned}$$

где

$$0 \leq x < 2\pi.$$

В связи с этим и формула (\*), оставаясь по существу прежней, приобретает, как и условие нормировки плотности вероятностей, интегральную форму: так как вероятность остановки на  $n$ -м секторе  $w_n$  определяется с помощью плотности вероятности  $w(x)$  как  $w_n = w(x_n) \Delta x$ , можем

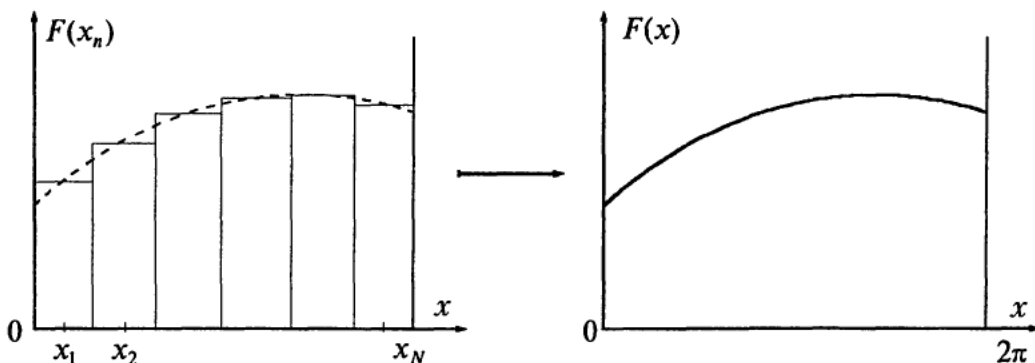


Рис. 69. Переход к непрерывному распределению величины  $F$  при неограниченном увеличении числа секторов  $N$  игрального круга

записать

$$\begin{aligned}\bar{F} &= \sum_{n=1}^N w_n F_n = \sum_{n=1}^N w(x_n) \Delta x F(x_n) \mapsto \\ &\mapsto \bar{F} = \int_0^{2\pi} w(x) F(x) dx.\end{aligned}\quad (*)'$$

Формула (\*\*) для дисперсии (среднего квадратичного отклонения величины  $F(x)$  от своего среднего значения) и формула для относительной флуктуации остаются прежними (только уже с интегральным пониманием операции взятия среднего),

$$\begin{aligned}(\overline{F(x) - \bar{F}})^2 &\equiv \overline{(\Delta F)^2} = \overline{F^2} - (\bar{F})^2, \\ \frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{\bar{F}} &= \frac{\delta F}{\bar{F}}.\end{aligned}\quad (**)$$

Сделаем к настоящему разделу только одно обобщающее замечание. В предыдущем рассмотрении величина  $x$  была ограничена конечным интервалом  $0 \leq x < 2\pi$ . Заметим сразу, что это обстоятельство было связано с выбором наглядных конструкций «игральных» аппаратов, а вовсе не с теми математическими понятиями, которые мы с их помощью вводили. Для того чтобы убедиться, что непрерывная переменная  $x$ , изменяющаяся в ограниченном интервале значений, может быть пересчитана к другой, изменяющейся от минус до плюс бесконечности, воспользуемся опять (уже в последний раз) нашим кругом. Только теперь перегрузок, определяющий несбалансированность круга, прикрепим не в точке  $x = \pi$ , а в точке  $x = 0$ , и выберем его величину такой, чтобы круг превратился в маятник, совершающий затухающие колебания около точки  $x_0 = 0$  (величина  $x$  заключена теперь в симметричных пределах  $-\pi \leq x < +\pi$ ). Пусть  $x$  — это то положение круга-маятника, которое он займет по отношению к указателю при своей остановке (точка  $A$  на рис. 70). Из точки  $O$ , в которую упирается острие указателя, проведем вертикальную прямую через центр круга до пересечения

с ним в точке  $B$ . Соединим точки  $B$  и  $A$  прямой, продолжив ее до пересечения с горизонтальной прямой, касающейся нижнего края круга в точке  $O$ , и зафиксируем эту точку пересечения  $C$ . Вдоль касательной введем новую переменную  $y$  со значением  $y_0 = 0$  в точке  $O$ . Тогда отрезок  $OC$  запишется как

$$y = 2R \operatorname{tg} \frac{x}{2},$$

где  $R$  — радиус круга. Ясно теперь, что при изменении величины  $x$  в пределах  $-\pi \leq x < +\pi$  величина  $y$  пробегает всю прямую  $-\infty < y < +\infty$ . Прием сопоставления величины, изменяющейся в конечном интервале своих значений, с величиной, меняющейся в неограниченном интервале, который мы изобразили на рис. 70, достаточно распространен в математике (можно, конечно, использовать и другие схемы; нам было важно указать на возможность перехода от переменной  $x$  к переменной типа  $y$ ). Заметим также, что с помощью той же операции, но производимой в обратном порядке, можно от переменной  $y$ , изменяющейся в бесконечных пределах, перейти к переменной  $x$ , величина которой ограничена заданным интервалом значений ( $2\pi$  или каким-либо другим — это уже вопрос выбора масштаба для переменной  $x$ ). Формулы (\*) и (\*\*) теперь надо было бы пересчитать так, чтобы вместо интегрирования по переменной  $x$  в них производилось интегрирование по новой независимой переменной  $y = f(x)$ . Оставляя

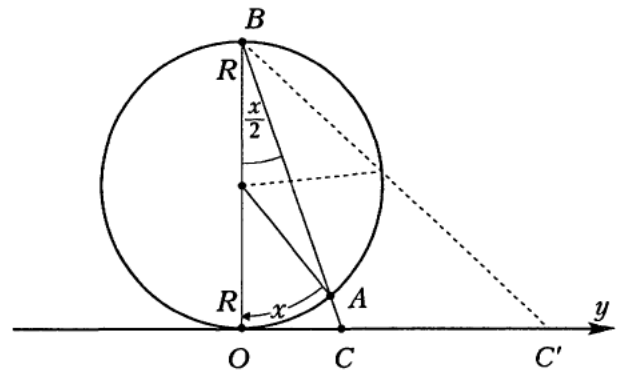


Рис. 70. Схема перехода от переменной  $x$ , изменяющейся в пределах  $-\pi \leq x < \pi$ , к переменной  $y$ , принимающей любые значения  $-\infty < y < +\infty$

в стороне эту одну из простейших задач математического анализа, заметим, что в получающихся при этом формулах интегрирование по  $y$  производится уже в бесконечных пределах. Это означает, что подынтегральные выражения, стоящие как в нормировочном интеграле, так и в интеграле, определяющем среднее значение  $\bar{F}$ , должны представлять собой интегрируемые функции, т.е. функции, настолько быстро стремящиеся к нулю при  $y \rightarrow \pm\infty$ , что площади фигур, ограниченных с одной стороны этими функциями, а с другой — осью  $y$ , оставались бы конечными (в нормировочном интеграле эта площадь должна быть равна единице, а во втором случае — конечной величине среднего значения  $\bar{F}$ ). В дальнейшем, чтобы не писать лишних букв, мы сохраним за независимой переменной по возможности единое обозначение  $x$  как для случая конечной области ее изменения  $x_0 < x < x_{\max}$ , так и для случая, когда область эта расширена на всю действительную ось  $-\infty < x < +\infty$ .

Подведем основные итоги математического приложения М-1. Как уже стало понятным для читателя, мы избрали следующий метод изложения математического материала: от простых наглядных примеров методом последовательного обобщения переходить к более сложным и общим случаям (для первого знакомства с теорией вероятностей этого оказывается вполне достаточно). В п. 1-А на элементарном примере мы ввели (конечно, только на качественном уровне) понятие вероятности  $w_n$  сначала для случая двух равновероятных, а затем и неравновероятных событий. В п. 1-Б мы обобщили эти понятия на случай, когда индекс  $n$  пробегает не два, а больше значений. Мы естественным образом ввели понятие сложения вероятностей, понятия среднего значения и дисперсии сначала для количества очков  $n$ , выпадающих на игральном кубике, а затем и для любой величины  $F_n$ , значения которой определяются номером грани кубика  $n$ . Полученные при этом формулы (\*) и (\*\*) оказались справедливыми и для случая, когда

вероятности выпадения отдельных граней  $w_n$  неодинаковы. Наконец, в п. 1-В мы, опять используя простую и наглядную модель, ввели понятие плотности функции распределения вероятностей  $w(x)$  по непрерывной переменной  $x$  сначала для частного случая, когда величина  $x$  меняется в конечном интервале своих значений, а плотность вероятности  $w(x)$  равна константе  $w_0$ , а затем обобщили рассмотрение на случай переменной величины  $w(x)$  и неограниченного интервала для значений  $x$ . Характерно, что все понятия, связанные именно с теорией вероятностей, при этих последовательных обобщениях все время оставались одними и теми же, менялась лишь форма: вместо дискретного индекса  $n$  (или дискретной величины  $x_n$ , откладываемой на оси  $x$ ) — непрерывная переменная  $x$ , вместо конечного интервала между соседними точками  $x_n$  на оси  $x$ ,  $x_{n+1} - x_n = \Delta x$  — дифференциал  $dx$ , вместо набора дискретных величин  $F_n$  (или  $F(x_n)$ ) — функция  $F(x)$ , вместо суммы по  $n$  (или суммы столбиков с основаниями  $\Delta x$ ) — интеграл по переменной  $x$  и т.д.

Конечно, то, что приведено в М-1 — это лишь крохи того раздела математики, который называется теорией вероятностей, но нам этого для дальнейшего будет вполне достаточно. Следующий важный вопрос теории — какова структура распределения  $w(x)$ . Располагая этой функцией, мы можем для любой величины  $F(x)$  по формуле (\*) (в любом ее варианте) определить среднее значение  $\bar{F}$ , которое, естественно, будет сопоставляться с тем, что наблюдает экспериментатор, а по формуле (\*\*) — разброс величины  $F(x)$  около «измеренного» среднего значения  $\bar{F}$ . Некоторые соображения по поводу структуры функции  $w(x)$  мы отнесем к следующему математическому приложению.

## М-2. Распределение Гаусса

Как и в дополнении М-1, начнем наше рассмотрение с наглядного примера. Предположим, что мы имеем в своем

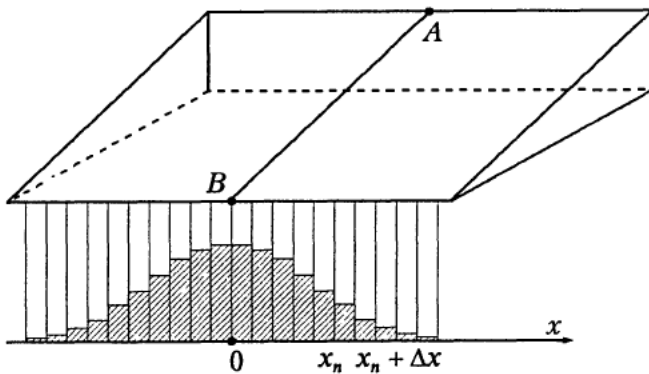


Рис. 71. Установка для демонстрации случайного распределения

распоряжении установку, изображенную на рис. 71: по пологой наклонной плоскости из точки  $A$  пускают маленькие легкие шарики, которые, докатившись до ее края, падают вниз, попадая в систему узких вертикальных ячеек шириной  $\Delta x$ . Если бы установка была абсолютно идеальной (т. е. поверхность клина представляла бы плоскость в геометрическом смысле, все шарики — идеальные сферы, не было бы никаких возмущений окружающей среды, дуновений ветра, на соседней улице перестал бы ходить трамвай и т. д.), то все шарики скатывались бы в точку  $B$ . Но такой идеальной ситуации в действительности не бывает: как бы мы ни выглаживали плоскость, она все равно останется шероховатой, это же относится и к шарикам, и одна шероховатость, накладываясь на другую, приводит к нарушению строго прямолинейного движения шарика. Кроме того, существует целый ряд случайных факторов, возмущающих это движение: флуктуации воздушной среды, вздрагивание всей установки, обусловленное неконтролируемыми внешними факторами. Наконец, с молекулярной точки зрения характерная для постановки задач в механике идеализация в полной мере в принципе невозможна: и плоскость, и шарики состоят из атомов, расстояние между которыми и размер которых измеряются в ангстремах (см. § 3) ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ), и в этом масштабе говорить о «плоской» или «сферической» границах просто бессмысленно — эти границы напоминают скорее грубые и сильно попорченные мостовые.

Во-вторых, эти атомы не неподвижны, а участвуют в тепловом движении всей системы, а это значит, что атомы плоскости не просто «зацепляют» шарик, но еще и толкают его достаточно беспорядочно и в разных направлениях. Так что, если шарик маленький и достаточно легкий, то эти толчки могут заметно изменить его «запланированную» прямолинейную траекторию. Таким образом, в результате большого числа фактически независимых друг от друга «случайных» воздействий на прямолинейное движение шарика наложится дополнительное его «блуждание», и вместо того, чтобы попасть в точку  $B$  ( $x = 0$ ), он может отклониться, например, вправо на расстояние  $x_n$  и оказаться в  $n$ -й ячейке ( $x_n, x_n + \Delta x$ ).

Теперь, если мы будем повторять процедуру и многократно пускать из точки  $A$  шарик за шариком, то, отклоняясь от траектории  $AB$  по-разному (но в среднем симметрично относительно этой линии), они будут заполнять ячейки тоже по-разному, в результате чего мы получим симметричную ступенчатую фигуру из столбиков типа той, которая изображена на рис. 71.

Пусть  $N$  — общее число шариков, а  $\Delta N_n$  — число шариков, попавших в  $n$ -ю ячейку. Тогда согласно сказанному в дополнении М-1 вероятность  $\Delta W_n$  попадания шарика в  $n$ -ю ячейку (или, что то же, вероятность его отклонения от точки  $x = 0$  на величину  $x_n$ ) можно представить как

$$\Delta W_n = w(x_n) \Delta x = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N_n}{N}$$

(как и в М-1, мы ввели плотность вероятности  $w(x_n)$ ). Ввиду того что число шариков фиксировано, т. е.  $\sum_n \Delta N_n = N$ , получим

$$\sum_n \Delta W_n = \sum_n w(x_n) \Delta x = 1.$$

Если мы теперь начнем уменьшать размер ячеек  $\Delta x$ , введенных нами исключительно для создания наглядной ситуации, то из грубой ступенчатой фигуры для  $w(x)$  мы будем получать все более

сглаженные и в конце концов, как это делалось в М-1, перейдем к непрерывному распределению для плотности вероятности  $w(x)$  такой, что величина  $w(x)dx$  будет определять вероятность отклонения шарика от точки  $x = 0$  на величину, лежащую в интервале значений  $(x, x + dx)$ .

И вот теперь перед нами встает вопрос о том, каков аналитический вид этой функции  $w(x)$ . На строгом математическом уровне этот вопрос решается доказательством так называемой центральной предельной теоремы теории вероятностей (само название теоремы уже говорит, что этот вопрос является одним из основных в теории). Доказательство этой теоремы не представляется очень сложным, но требует введения некоторого числа дополнительных понятий и технических приемов, что вряд ли целесообразно в учебном пособии нашего типа. В то же время результат (т. е. вид функции  $w(x)$ ) достаточно прост, общеизвестен и имеет очень широкое распространение и в физике, и в математике. Приведем этот результат без доказательства. Итак, если какая-либо величина  $x$ , характеризующая рассматриваемую систему (уже не обязательно «отклонение» шарика в нашей наглядной системе), образуется в результате очень большого числа независимых друг от друга случайных воздействий на систему, то плотность вероятности  $w(x)$  представляет собой гауссово распределение (рис. 72)

$$w(x) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\lambda x^2},$$

называемое так по имени предложившего его в 1809 г. выдающегося немецкого математика (а также физика и астронома) Карла Фридриха Гаусса (это распределение часто называют также нормальным распределением).

Обсудим этот важный результат, отметив характерные свойства распределения Гаусса  $w(x)$ .

а) Так как в силу условия  $\sum w(x_n) \Delta x = 1$  распределение  $w(x)$  должно быть тоже нормировано на единицу, коэффици-

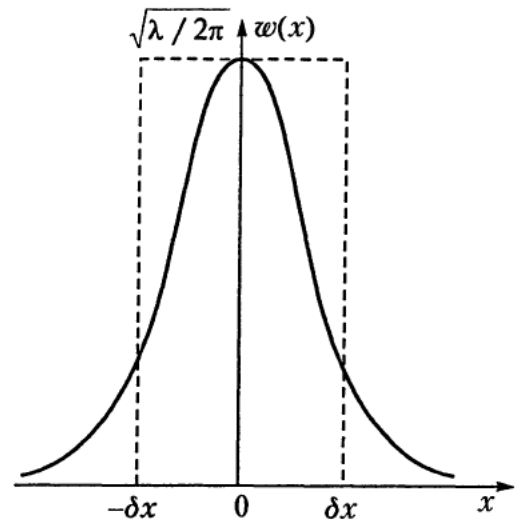


Рис. 72. График гауссовского распределения;  $\delta x = +\sqrt{\pi/2\lambda}$  — полуширина распределения

ент перед экспонентой выбран так, чтобы

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(x) dx = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\lambda x^2} dx = 1,$$

т. е. площадь, ограниченная на рис. 72 графиком  $w(x)$  и осью абсцисс, была равна единице.

б) Распределение  $w(x)$  симметрично относительно точки  $x = 0$ , в которой функция  $w(x)$  определяет наиболее вероятное значение величины  $x$ . Имея в точке  $x = 0$  максимум, функция  $w(x)$  быстро убывает с ростом  $x$ , причем экспонента  $\exp\{-\frac{1}{2}\lambda x^2\}$  так быстро стремится к нулю, что физически нереализуемые большие (и даже «бесконечные») значения  $x$ , формально присутствуя в расчетах, фактически не влияют на получаемые с помощью гауссового распределения результаты.

в) Распределение  $w(x)$  однопараметрическое, т. е. определяется только одним параметром  $\lambda$ , который собственно и регулирует ширину центрального максимума (рис. 73). При больших значениях  $\lambda$  ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) распределение превращается в очень высокий и острый пик в точке  $x = 0$  (но, что важно, по-прежнему ограничивающий единичную площадь; такую функцию в пределе  $\lambda \rightarrow \infty$  называют *дельта-функцией*,  $w(x) \rightarrow \delta(x)$ ), она означает отсутствие размытия величины  $x$  (в нашей наглядной модели это означало бы исключение каких-либо



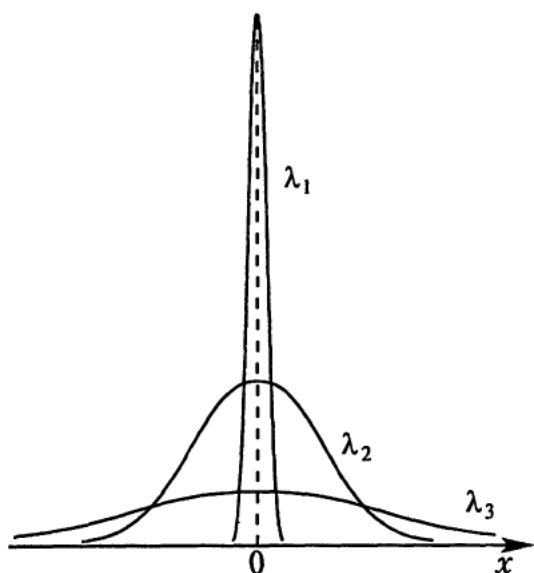


Рис. 73. Видоизменение распределения Гаусса в зависимости от величины параметра  $\lambda$ ;  $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$

нарушений в наивно механическом движении шариков: они все до единого попадут в точку  $B$ ). При малых значениях  $\lambda$  ( $\lambda \rightarrow 0$ ) распределение  $w(x)$  расплзается вширь, и это означает фактическую равновероятность всех допустимых значений  $x$ .

г) Средние значения, рассчитываемые по знакомой нам формуле (\*) (см. М-1) в интегральном ее варианте

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} F(x)w(x) dx, \quad (*)$$

сводятся или к известным табличным интегралам, или к таким, методы расчетов которых с желаемой точностью хорошо и давно разработаны, а сами численные результаты подробно протабулированы. Основным (так сказать «базовым») из этих интегралов является так называемый интеграл Пуассона

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

который, собственно, и определяет нормировку гауссового распределения ( $\alpha = \frac{1}{2}\lambda$ ). Ниже приведем (тоже без вывода) справочную таблицу самых простых из необходимых нам стандартных интегра-

лов, содержащих экспоненту  $\exp(-\alpha x^2)$

$$I_0(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$J_0(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \\ = \frac{1}{2} I_0(\alpha)$$

$$I_1(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

$$J_1(\alpha) = \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha y} dy = \frac{1}{2\alpha}$$

$$I_2(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{3/2}}$$

$$J_2(\alpha) = \frac{1}{2} I_2(\alpha)$$

$$I_3(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

$$J_3(\alpha) = \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

$$I_4(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{5/2}}$$

$$J_4(\alpha) = \frac{1}{2} I_4(\alpha)$$

и т. д.

д) В соответствии со значениями приведенных интегралов среднее значение величины  $x$  равно нулю,

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x w(x) dx = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} I_1 \left( \frac{\lambda}{2} \right) = 0,$$

дисперсия величины  $x$  равна  $\overline{x^2}$ ,

$$\begin{aligned} \overline{(x - \bar{x})^2} &= \overline{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 w(x) dx = \\ &= \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} I_2 \left( \frac{\lambda}{2} \right) = \frac{1}{\lambda}, \end{aligned}$$

в связи с чем само распределение Гаусса можно записать, как бы исключив величину  $\lambda = 1/\overline{x^2}$ ,

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{x^2}}} e^{-\frac{1}{2}\overline{x^2}/x^2},$$

введя вместо нее дисперсию  $\overline{x^2} = 1/\lambda$ , квадратный корень из которой определяет фактическую ширину максимума гауссова распределения (см. рис. 71)

$$|\delta x| = \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda}} = \sqrt{\frac{\pi}{2}\overline{x^2}}$$

(т. е. полуоснование равновеликого прямоугольника с высотой  $w(0) = 1/\sqrt{2\pi\overline{x^2}}$ ). Если же ввести безразмерную переменную  $\xi = x/\sqrt{\overline{x^2}}$ , то распределение Гаусса приобретает универсальный вид

$$w(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2},$$

не содержащий ни одного дополнительного параметра.

### М-3. Двух- и трехмерные распределения

В предыдущих математических дополнениях мы ввели понятия вероятности и плотности функции распределения  $w(x)$  только по одной переменной  $x$ . Обобщим наше рассмотрение на случай, когда величина, определяющая отклонение системы от выбранного «нулевого» положения, характеризуется не одной, а несколькими координатами: в двухмерном случае — двумя,  $\mathbf{r} = (x, y)$ , в трехмерном — тремя,  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ . Чтобы, как и в предыдущих математических дополнениях, опереться на наглядный пример, рассмотрим простейшую реализацию распределения по двум переменным.

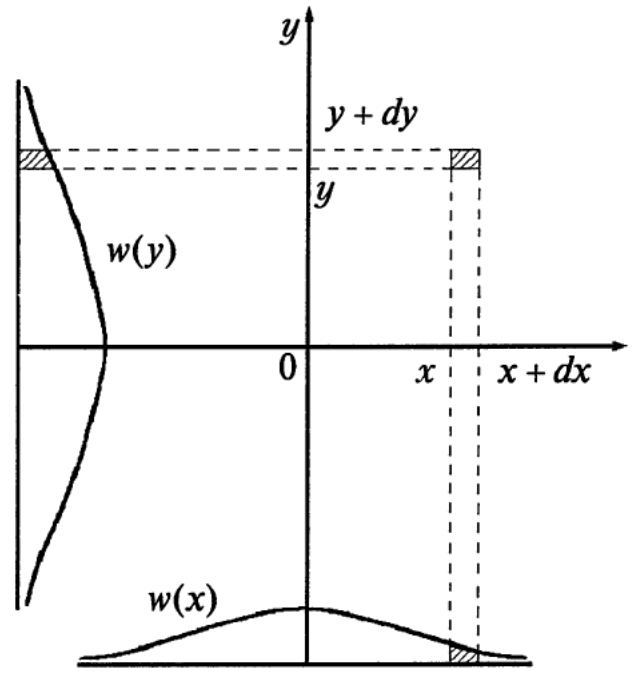


Рис. 74. К определению вероятности отклонения от точки  $O$  в двухмерном случае с использованием декартовых координат  $(x, y)$

Предположим, что с помощью точнейшего лазерного прицела ружье направлено в точку  $O$  (рис. 74), которую мы принимаем за начало координат на плоскости мишени  $(x, y)$ . Вследствие упоминавшихся уже нами случайных обстоятельств (неоднородность среды, случайные отклонения в качестве патронов и пуль и проч.) дырочки от пуль после большого числа выстрелов  $N$  образуют около точки  $x = 0, y = 0$  некое подобие облака, сгущающегося к центральной точке. Как и в случае, рассмотренном в М-2, число пуль, получивших горизонтальное отклонение на величину, лежащую внутри интервала  $(x, x + dx)$ , мы можем записать в виде

$$N(x, x + dx) \equiv dN(x) = Nw(x) dx,$$

где  $N$  — полное число ( $N \gg 1$ ) произведенных выстрелов,  $w(x)$  — плотность вероятности отклонения пули на уровне мишени на величину  $x$  от прицельного значения  $x = 0$ . Величина  $w(x) dx$  на рис. 74 изображена заштрихованным «столбиком» на графике функции  $w(x)$ . Совершенно ясно, что пули (или «частицы»), попавшие в интервал  $(x, x + dx)$ , будут некоторым образом разбросаны также и в вертикальном направлении.

Предположим теперь, что случайные обстоятельства, вызывающие отклонения точек попадания пули в центр мишени, таковы, что отклонения их в вертикальном направлении совершенно не зависят от того, каково было отклонение в направлении оси  $x$ . Тогда из всех частиц  $dN(x)$  (т. е. частиц, попавших в интервал  $(x, x + dx)$ ) доля частиц, попавших также и в интервал  $(y, y + dy)$ , определится формулой той же конструкции, что и написанная выше, только вместо  $N$  будет стоять  $dN(x)$ :

$$N(x, x + dx; y, y + dy) = dN(x) \cdot w(y) dy = \\ = Nw(x)w(y) dx dy,$$

где  $w(y)$  — плотность вероятности попадания пули в мишень на высоту  $y$ . Сделанное выше предположение, что эта величина  $w(y)$  не зависит от  $x$ , является, конечно, частным, но оно достаточно распространено и используется как хорошее «нулевое» приближение для плотности функции распределения  $w(x, y)$  по двум переменным: если мы запишем вероятность попадания пули в бесконечно малый прямоугольник  $(x, x + dx; y, y + dy)$ , заштрихованный на плоскости  $(x, y)$  на рис. 74, как

$$P(x, x + dx; y, y + dy) = w(x, y) dx dy,$$

то при нашем предположении функция  $w(x, y)$  оказывается мультипликативной (т. е. распадается на произведение функций от каждого ее аргумента),

$$w(x, y) = w(x) \cdot w(y).$$

Если разброс пули по осям  $x$  и  $y$  одинаков и «облако» из дырочек на мишени имеет вид правильной окружности с размытыми краями, то функции  $w(x)$  и  $w(y)$  одинаковы, если разброс по оси  $x$  больше, чем по оси  $y$ , то «облако» имеет вид эллипса, сплюснутого с боков. В этих случаях функции  $w(x)$  и  $w(y)$  описываются разными распределениями, имеющими несовпадающие друг с другом ширины  $\delta x$  и  $\delta y$  (см. рис. 72).

Сделаем, наконец, еще одно предположение относительно структуры функции  $w(x, y)$ , которое достаточно часто

реализуется на практике: отклонения в горизонтальном направлении на величину  $x$  и в вертикальном направлении на величину  $y$  не только независимы друг от друга (т. е. не только  $w(x, y) = w(x) \cdot w(y)$ ), но и описываются одинаковыми гауссовскими распределениями (с одинаковыми значениями параметров  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda$ ), т. е.

$$w(x) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\lambda x^2}, \quad w(y) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\lambda y^2}$$

(соображения в пользу гауссовой структуры этих распределений мы приводили в одномерном варианте в приложении М-2). В этом случае плотность функции распределения по двум переменным  $w(x, y)$  имеет вид

$$w(x, y) = \frac{\lambda}{2\pi} e^{-\frac{1}{2}\lambda(x^2+y^2)} = \frac{\lambda}{2\pi} e^{-\frac{1}{2}\lambda r^2},$$

где (см. рис. 74) согласно теореме Пифагора  $r^2 = x^2 + y^2$ . Таким образом, это распределение зависит не отдельно от  $x$  и  $y$ , а только от расстояния  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  от начала координат до точки попадания пули в мишень (при этом естественным образом пропадает зависимость от выбора расположения декартовых осей  $x$  и  $y$ , которые можно поворачивать вокруг точки  $O$  на любой угол, не изменяя приведенного выше результата). В сложившейся ситуации можно вообще отказаться от декартовых координат  $(x, y)$  и для фиксации точки на плоскости использовать полярные координаты  $(r, \varphi)$ , связь которых друг с другом определяется элементарными формулами тригонометрии:

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi$$

и обратно:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \varphi = \operatorname{arctg} \frac{y}{x} \\ \left( \text{или} \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x} \right).$$

Чтобы определить вероятность попадания пули в заштрихованный на рис. 75 элемент площади мишени, выразим величину этой бесконечно малой площадки в полярных координатах: «основание»

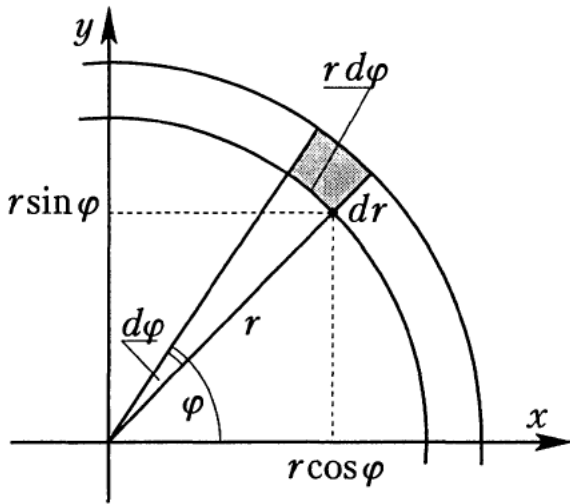


Рис. 75. Построение элемента площади в полярных координатах

четырёхугольничка, являющегося бесконечно малой частью кольца, заключённого между окружностями с радиусами  $r$  и  $r + dr$ , равно  $r \cdot d\varphi$ , «высота» равна  $dr$ , и поэтому элемент площади в этих координатах запишется как

$$d\tau_2 = r dr d\varphi$$

(напомним, что в декартовых координатах согласно рис. 74  $d\tau_2 = dx dy$ ). Вероятность попадания пули на эту площадку имеет вид

$$\begin{aligned} P(r, r + dr; \varphi, \varphi + d\varphi) &= w(r) dr d\varphi = \\ &= \frac{\lambda}{2\pi} e^{-\frac{1}{2}\lambda r^2} r dr d\varphi \end{aligned}$$

(мы сразу учли, что плотность вероятности  $w(r, \varphi)$  в нашем случае не зависит от угла  $\varphi$ , т. е. по углу  $\varphi$  реализуется равномерное распределение, и все его значения в пределах  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$  равновероятны).

Если мы интересуемся только распределением по величине  $r$ , то по всем возможным значениям  $\varphi$  можно проинтегрировать (т. е. просуммировать по всем кусочкам упомянутого выше бесконечно узкого кольца, одна четвертая часть которого изображена на рис. 75). Тогда, учитывая, что

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi,$$

мы получаем, что вероятность попадания пули в кольцо  $(r, r + dr)$  будет равна

$$P(r, r + dr) = w(r) dr = \lambda e^{-\frac{1}{2}\lambda r^2} r dr.$$

В связи с написанными выше формулами сделаем одно интересное замечание. Так как распределение  $w(x, y) = w(x) \cdot w(y)$  по построению нормировано на единицу,

$$\begin{aligned} 1 &= \int w(x, y) dx dy = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} w(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} w(y) dy = \\ &= c^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\lambda x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\lambda y^2} dy = c^2 I_0^2\left(\frac{\lambda}{2}\right), \end{aligned}$$

мы получаем как бы неожиданную помощь в расчете интеграла  $I_0(\alpha)$ , который, являясь базовым, был приведен в М-2 без вывода (мы искусственно сейчас делаем вид, что нормировочного коэффициента с одномерного гауссового распределения мы еще не знаем). Действительно, написанный выше двойной интеграл по плоскости  $(x, y)$  в полярных координатах выглядит так<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^{\infty} w(r)r dr \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= c^2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\lambda r^2} r dr \cdot 2\pi = c^2 2\pi J_1\left(\frac{\lambda}{2}\right) = c^2 \frac{2\pi}{\lambda}. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> В интеграле по величине  $r$  мы сделали замену переменной интегрирования  $r^2 = \xi$ , учли, что в соответствии с математическим дополнением М-2  $\int_0^{\infty} r dr = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d\xi$ , и взяли интеграл

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\lambda}{2}\xi} d\xi &= \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\lambda\xi}{2}} d\left(\frac{\lambda\xi}{2}\right) = \\ &= \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} d\left(-e^{-\frac{\lambda\xi}{2}}\right) = -\frac{1}{\lambda} e^{-\frac{\lambda\xi}{2}} \Big|_{\xi=0}^{\xi=\infty} = \frac{1}{\lambda}. \end{aligned}$$

Таким образом мы получили, что  $c^2 = \lambda/2\pi$ , а следовательно

$$I_0\left(\frac{\lambda}{2}\right) = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda}} \quad \text{или} \quad I_0(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Обобщим теперь предыдущее рассмотрение на трехмерный случай. Это тем более важно, что мы существуем в трехмерном пространстве, и во всех физических реализациях этот случай является основным (тогда как случаи двух и одного измерений — лишь частными примерами). Не затрачивая более усилий на привлечение конкретных наглядных примеров с ружьями, шариками и т. д., сразу напишем основные соотношения. Итак, если выпадение определенных значений  $x$ ,  $y$  или  $z$  не зависит от значений двух оставшихся переменных ( $y, z$ ), ( $x, z$ ) или ( $x, y$ ), то вероятность обнаружить точку в трехмерном бесконечно малом «кубике» ( $x, x + dx$ ;  $y, y + dy$ ;  $z, z + dz$ ) будет иметь вид

$$\begin{aligned} P(x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz) &= \\ &= w(x, y, z) dx dy dz = \\ &= w(x)w(y)w(z) dx dy dz, \end{aligned}$$

т. е. плотность вероятности  $w(x, y, z)$  в этом случае будет мультипликативной:

$$w(x, y, z) = w(x)w(y)w(z).$$

Если все направления  $x, y, z$  равноправны, то и все распределения по трем осям  $w(x)$ ,  $w(y)$  и  $w(z)$  будут одинаковыми. Если к тому же все эти три распределения являются гауссовыми, то мы сразу имеем

$$\begin{aligned} w(x, y, z) dx dy dz &= \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{3/2} \times \\ &\times e^{-\frac{1}{2}\lambda(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz = \\ &= \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\lambda r^2} dx dy dz, \end{aligned}$$

где в соответствии с теоремой Пифагора  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  — квадрат расстояния от начала координат до данной точки. Так как плотность вероятности  $w(x, y, z)$  зависит от своих аргументов не порознь,

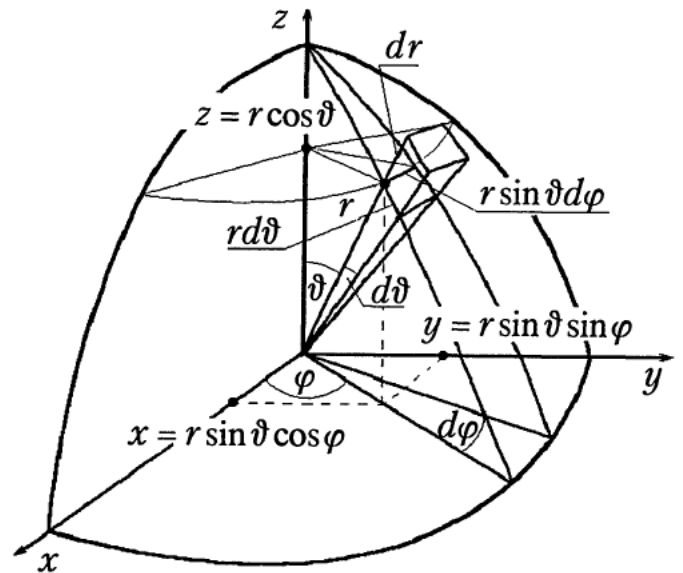


Рис. 76. Построение элемента объема в сферических координатах

а в комбинации  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ , в ряде задач целесообразно перейти от декартовых координат, в которых положение точки в пространстве фиксируется величиной трех отрезков  $r = (x, y, z)$ , к сферическим (рис. 76), в которых положение той же точки определяется ее расстоянием до начала координат  $r$ , полярным углом  $\vartheta$  и азимутом  $\varphi$ . Связь этих величин с декартовыми координатами согласно рис. 76 достаточно проста:

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \\ \cos \vartheta &= \frac{z}{r}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{y}{x} \end{aligned}$$

и обратно:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta. \end{aligned}$$

В отличие от двухмерного случая нам теперь нужно знать величину бесконечно малого объема трехмерного пространства, но не в декартовых координатах, где совершенно элементарно  $d\tau_3 = dx dy dz$  — объем бесконечно малого «кубика» с гранями  $dx, dy, dz$ , а в сферических координатах. Воспользовавшись рис. 76, имеем для бесконечно малого элемента шарового слоя, образованного сферами с радиусами  $r$  и  $r + dr$  (вторая сфера на рис. 76 не приведена, чтобы не загромождать и так достаточно сложный рисунок), его

размеры по широте —  $r \sin \varphi d\varphi$ , по долготе —  $r d\varphi$ , по «высоте» —  $dr$ , и таким образом, перемножая эти величины, для его объема получаем

$$d_3\tau = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

откуда для трехмерного гауссовского распределения получаем в сферических координатах  $(r, \vartheta, \varphi)$

$$w(r, \vartheta, \varphi) dr d\vartheta d\varphi = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{\lambda}{2}r^2} r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Если мы интересуемся только распределением по величине  $r$  (при любых значениях углов  $\vartheta$  и  $\varphi$ ), т. е. вероятностью обнаружить точку в сферическом слое, заключенном между сферами с радиусами  $r$  и  $r + dr$ , то по углам надо проинтегрировать. Интеграл по азимуту  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$  мы уже брали, он равен  $2\pi$ ; интеграл по углу  $\vartheta$  берется чуть сложнее:

$$\int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta = \int_0^\pi d(-\cos \vartheta) = \cos 0 - \cos \pi = 2.$$

Таким образом, полный (так называемый полный «телесный») угол в трехмерном пространстве равен  $2\pi \cdot 2 = 4\pi$  (именно во столько раз площадь поверхности сферы  $4\pi R^2$  больше квадрата ее радиуса), и мы получаем для распределения только по величине  $r$

$$w(r) dr = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{\lambda}{2}r^2} 4\pi r^2 dr.$$

Сделаем теперь в заключение всех трех математических дополнений одно общее замечание относительно всего изложенного «математического» материала. Ради наглядности мы интерпретировали величину  $x$  как некоторое пространственное отклонение от точки  $x = 0$  (в многомерном случае аналогично). Но величина  $x$  может быть и не только отклонением в пространстве координат, эта величина может характеризовать отклонение плотности вещества от среднего значения, отклонение величины электрического тока от его среднего значения,

отклонение скорости частиц от некоторого их «точного» значения, соответствующее отклонение энергии частиц и т. д. Соответственно меняется смысл функции  $w(x)$ : это может быть плотность вероятности по координате, по плотности, по скорости, по энергии и т. д. При этом физический смысл величины не влияет на формальную сторону вопроса. Конечно, соответствующим образом изменяется физический образ пространства (одномерного  $x$  или многомерного, например  $(x, y, z) = \mathbf{r}$ ), в котором мы фиксируем отклоненное состояние системы или каких-либо ее параметров. Но математические понятия, являясь в предметном понимании абстрактными, сохраняются целиком. В частности, в последующем изложении мы будем говорить о скоростях частиц, о функциях распределения по скоростям частиц газа и при этом будем использовать трехмерное распределение в трехмерном пространстве, но не координат  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ , а скоростей  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ . И нам не нужно будет «сочинять» новую математику, достаточно будет просто переименовать обозначения, подразумевая под величинами  $(x, y, z)$  значения соответствующих компонент скорости вдоль этих осей, т. е.  $(v_x, v_y, v_z)$ .

## 2. Классические газы. Распределение Максвелла

Рассмотрим теперь одну из самых простых и поэтому в теоретическом плане наиболее полно изученную систему многих частиц — классический газ, находящийся в состоянии термодинамического равновесия. Напомним (см. § 4), что это такое состояние, когда вся система в целом, а также ее макроскопические части могут быть охарактеризованы определенными значениями макроскопических параметров, в частности температурой  $\theta = kT$ , одинаковой во всех частях равновесной системы, плотностью числа частиц  $n$  и т. д. Для простоты будем считать эту систему однокомпонентной (т. е. в сосуде объема  $V$  находятся



$N$  одинаковых частиц) и пространственно однородной (т. е. плотность числа частиц внутри сосуда всюду одинакова и равна  $n = 1/v = N/V$ ). Заметим сразу, что последнее положение практически реализуется только в случае, когда действием внешнего силового поля  $U(\mathbf{r})$  на частицы газа можно пренебречь (см. *барометрическое распределение*, § 8).

Если температура  $\theta$  и удельный объем  $v = 1/n$  всюду в системе имеют одинаковые значения, то в соответствии с уравнением состояния (см. § 5) давление  $p = p(\theta, v)$  и другие неаддитивные параметры системы (удельная теплоемкость  $c_{VN} = c_{VN}(\theta, v)$ , удельная внутренняя энергия  $\varepsilon = \varepsilon(\theta, v)$ , см. § 8, удельная энтропия  $s = s(\theta, v)$ , см. § 10) также имеют одни и те же значения.

Называя систему классической, мы полагаем, что движение частиц системы подчиняется законам ньютоновской механики и целиком определяется динамическими факторами (т. е. при условии отсутствия внешнего поля  $U(\mathbf{r})$  — только силами взаимодействия частиц друг с другом), что микроскопическое состояние каждой из  $N$  частиц системы определяется значениями трех компонент ее радиуса-вектора  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  и трех компонент скорости  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  (или импульса  $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = (p_x, p_y, p_z)$ ), а состояние всей системы — совокупностью этих значений для всех  $N$  частиц, т. е. набором  $6N$  величин  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ .

В соответствии с принятой в предыдущем параграфе концепцией вероятностного описания системы нас будут интересовать не конкретные отдельные микросостояния системы, а плотность вероятности обнаружить систему в любом из этих микроскопических состояний  $w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$  и в первую очередь — плотность вероятности распределения по координате и скорости (или импульсу) одной частицы (любой из одинаковых  $N$  частиц системы)  $w(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ .

Остановимся сначала на распределении по координатам. Так как в нашем упрощенном случае система пространственно однородна, т. е. все точки  $\mathbf{r}$  вну-

три системы объема  $V$  равноправны, распределение по координате одной частицы  $w(\mathbf{r}) = \text{const}$ .

Вследствие условия нормировки (полная вероятность обнаружить частицу внутри системы равна единице)

$$1 = \int_{(V)} w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \text{const} \int_{(V)} d\mathbf{r} = \text{const} \cdot V$$

имеем для плотности вероятности распределения по координате  $\mathbf{r}$

$$w(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}.$$

Среднее число частиц, находящихся в объеме  $\Delta V$ , являющемся частью  $V$ , будет равно

$$\begin{aligned} \Delta N &= N \int_{(\Delta V)} w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{N}{V} \int_{(\Delta V)} d\mathbf{r} = \frac{N}{V} \Delta V = n \cdot \Delta V. \end{aligned}$$

Этот результат совершенно естествен и мог быть написан заранее, так как  $n = N/V$  — это среднее число частиц в  $1 \text{ см}^3$ .

Заметим только, что эта «естественность» имеет место только для случаев газа и жидкости (т. е. для случаев пространственно неупорядоченных систем, когда частицы системы могут произвольно перемещаться внутри сосуда). В твердом же теле частицы пространственно локализованы вблизи узлов кристаллической решетки, около которых они совершают небольшие колебания. Поэтому  $w(\mathbf{r})$  уже не может быть константой: ее периодические изменения в пространстве  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  должны воспроизводить ту структуру решетки, по которой построено данное твердое тело. На рис. 77 изображен характер этого изменения как бы для одномерного кристалла с периодом решетки  $a$ .

Заметим, во-вторых, что полученный нами результат  $w(\mathbf{r}) = 1/V$  совершенно не зависит от того, каков закон взаимодействия частиц газа друг с другом (и взаимодействуют ли они вообще).

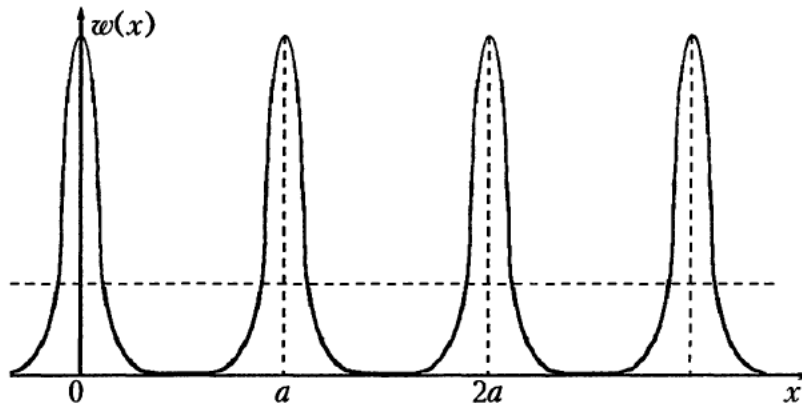


Рис. 77. Схематический вид функции распределения  $w(\mathbf{r})$  для кристалла (сплошная линия) и для газа или жидкости (пунктир)

Однако не все так просто с распределением по координатам частиц. Если мы будем рассматривать не одну частицу, а заинтересуемся вопросом, какова вероятность обнаружить, например, две частицы газа на расстоянии  $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  друг от друга, эта проблема сразу становится очень сложной. Ограничимся лишь качественным ее рассмотрением.

Прежде всего, если расстояние  $R$  между частицами, находящимися в точках  $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  и  $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$  велико по сравнению не только с радиусом взаимодействия  $R_0$ , но и с длиной свободного пробега (см. § 3), то эти две частицы совершенно не «ощущают» друг друга, положение одной не влияет на положение другой, они независимы друг от друга, а это значит, что вероятность обнаружить одну частицу в малой окрестности  $d\mathbf{r}_1 = (dx_1, dy_1, dz_1)$  точки  $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  и одновременно другую в объеме  $d\mathbf{r}_2 = (dx_2, dy_2, dz_2)$  около точки  $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$  равна произведению вероятностей обнаружить каждую из частиц соответственно вблизи точек  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  (см. дополнение М-3),

$$w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (w(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1) \cdot (w(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2),$$

т. е. плотность вероятности  $w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  обнаружить две частицы в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  на большом расстоянии  $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  распадается на произведение одночастичных распределений

$$w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = w(\mathbf{r}_1) \cdot w(\mathbf{r}_2),$$

а так как для газа  $w(\mathbf{r}) = 1/V$ , мы получаем универсальный результат

$$w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Big|_{R=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2| \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{1}{V^2} = \text{const}.$$

На малых расстояниях все по-другому. Действительно, так как частицы, имеющие конечный радиус  $r_0$  (см. § 3) друг для друга непроницаемы (их, как твердые шарики, невозможно «втиснуть» друг в друга), вероятность обнаружить расстояние между ними, меньшее диаметра молекулы  $d = 2r_0$ , равна нулю,

$$w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Big|_{R < 2r_0} = 0$$

— это тоже универсальный результат.

В промежуточной области  $R$  ситуация достаточно сложна: она определяется не только динамическими особенностями взаимодействия частиц друг с другом (т. е. потенциалом их взаимодействия  $\Phi(R)$ , см. рис. 1 и 78), но и тем, сколько частиц системы находится в непосредственной близости от данной частицы  $\mathbf{r}_1$  (они как бы окружают ее, «отгораживая» от второй частицы  $\mathbf{r}_2$ ), какова интенсивность их теплового движения (т. е. эффективность этого «отгораживания») и т. д., а эти обстоятельства связаны, конечно, со значениями таких термодинамических параметров, как плотность газа и его температура, а не только с видом взаимодействия  $\Phi(R)$ . Для аналитического описания всех этих эффектов обычно используют не двухчастичную плотность вероятности  $w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , а ее отношение к произведению  $w(\mathbf{r}_1)w(\mathbf{r}_2)$ , и эту величину называют

корреляционной функцией

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{w(\mathbf{r}_1)w(\mathbf{r}_2)}.$$

Расчет этой величины составляет одну из основных (и, конечно, сложнейших) задач статистической теории, ее удается провести на аналитическом уровне лишь для отдельных конкретных видов взаимодействия частиц при определенных ограничениях на значения температуры и плотности. Функция  $F_2(R)$  может быть также «измерена», но косвенным образом, т.е. ее можно построить на основе специальной обработки некоторых экспериментальных данных (в частности, экспериментов по рассеянию излучения или частиц на заданной системе).

Общий характерный вид этой функции приведен на рис. 78. На нем отражены основные особенности поведения этой функции: при  $R \rightarrow \infty$  она стремится к единице (расстояние  $R_{\text{корр}}$ , начиная с которого функция  $w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  распадается на произведение  $w(\mathbf{r}_1)w(\mathbf{r}_2)$ , называют радиусом корреляции); на малых расстояниях,  $0 < R < d = 2r_0$ , функция  $F_2(R) = 0$  (в этой области  $\Phi(R) = +\infty$ ); в области динамического притяжения частиц  $d < R < R_0$  ( $R_0$  — радиус взаимодействия) в основном  $F_2(R) > 1$  (т.е. это

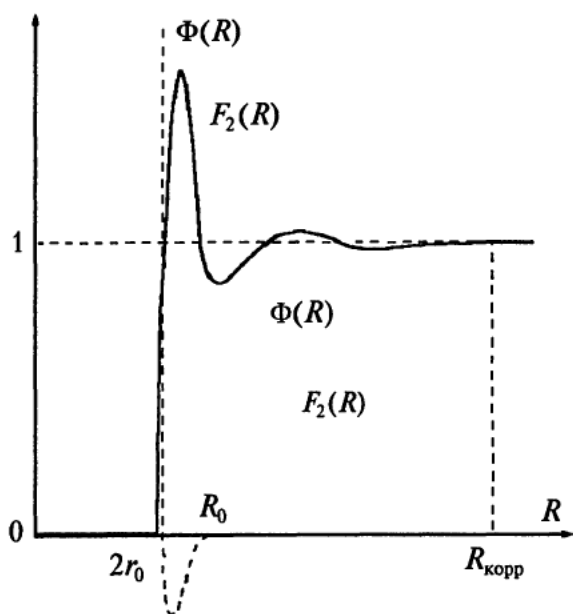


Рис. 78. График корреляционной функции  $F_2(R)$ . Пунктиром показан график потенциала взаимодействия частиц друг с другом  $\Phi(R)$

расположение частиц более вероятно, чем безразличное, соответствующее значению  $F_2 = 1$ ); быстро убывающие с ростом  $R$  «осцилляции» функции  $F_2(R)$  элементарной интерпретации не поддаются, но они (как и высота и форма максимума функции  $F_2(R)$ ) весьма чувствительны к значениям плотности газа и его температуры. Заметим кстати, что при фазовом переходе газ-жидкость функция  $F_2(R)$  качественного видоизменения не претерпевает: количественные ее изменения связаны с различием значений плотности числа частиц в этих фазах, а не с какими-либо структурными изменениями в системе.

Корреляционная функция  $F_2(R)$  является одной из важнейших характеристик, определяющих микроскопическую структуру системы. Если функция  $F_2(R)$  каким-либо образом определена (в результате расчетов или на основе экспериментов), то с ее помощью можно рассчитать также и термодинамические характеристики системы. К примеру, если закон взаимодействия частиц друг с другом  $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  задан, т.е. известно точное значение энергии взаимодействия двух частиц (любых из общего числа  $N$ ), расположенных в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , то среднее значение этой энергии в случае, если вся система находится в состоянии термодинамического равновесия и известна плотность вероятности  $w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  обнаружить частицы в этих точках, определяется в соответствии с М-2 как интеграл по всем возможным внутри объема  $V$  значениям переменных  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$

$$\begin{aligned} \bar{\Phi} &= \int \int_{(V)} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) w_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \int \int_{(V)} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V^2}. \end{aligned}$$

Умножив эту величину  $\bar{\Phi}$  на число способов выбрать пару частиц из общего их числа  $N$ , т.е. на фактор  $N(N-1)/2$ , мы получим величину средней энергии взаимодействия всех частиц друг с другом, т.е. тот вклад во внутреннюю энергию системы, который является важнейшей,

но уже термодинамической характеристической неидеальной системы (т.е. системы многих частиц, взаимодействующих друг с другом по данному закону  $\Phi(R)$ ), определяющей после соответствующих пересчетов все остальные ее характеристики (уравнения состояния и т.д.).

Ограничимся сказанным выше относительно распределений по координатам частиц и перейдем теперь к рассмотрению распределения частиц равновесной классической системы по скоростям  $v_i = (v_x, v_y, v_z)$ , где  $i = 1, 2, \dots, N$  (или по импульсам частиц  $p_i = mv_i$ ). Начнем с истории вопроса. В 1859 году на собрании Британской ассоциации содействия прогрессу уже достаточно известный в то время физик Джон Клерк Максвелл (впоследствии — крупнейший ученый конца XIX века) сделал доклад, на котором рассказал о полученных им формулах для распределения частиц газа по каждой из компонент их скоростей (формулы для  $w(v_x)$ ,  $w(v_y)$  и  $w(v_z)$ , а также для  $w(v_x, v_y, v_z)$ ) и распределения по модулю скорости  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  для каждой из частиц равновесного газа. Сама работа была опубликована в 1860 году.

Научное значение открытия Максвелла трудно переоценить: сформулированное им распределение явилось первым в молекулярной физике статистическим распределением, на основе которого представления о тепловом движении молекул системы стали приобретать научную основу, приведшую к началу XX века к формированию целого большого раздела теоретической физики, который стали называть статистической физикой (или статистической механикой). Соединение механических представлений о молекулярном движении с процедурой усреднения с использованием распределения Максвелла по скоростям сразу привело к столь убедительным результатам, что вероятностный подход к изучению теплового движения в системах многих частиц сделался общепризнанным, бесспорным и популярным.

Используя этот подход в своих работах 1870-х годов, Людвиг Больцман

рассматривал уже зависящие от времени функции распределения по скоростям и координатам отдельных частиц и с их помощью исследовал кинетические процессы, происходящие в неравновесном классическом газе низкой плотности (эти работы заложили фундамент развившейся в последующие периоды статистической механики неравновесных систем). Больцман показал (этот результат сохраняет фундаментальное значение и в настоящее время), что с течением времени в результате столкновений частиц газа друг с другом эти функции распределения по мере приближения системы к состоянию термодинамического равновесия стремятся к максвелловским распределениям по скоростям и к однородному распределению по координатам, т.е. что для классических систем типа газа конструкция максвелловского распределения является для равновесного состояния системы единственно возможной.

Следует отметить, однако, что те рассуждения, которые использовал Максвелл при получении формулы для своего распределения, с теоретической точки зрения не являются вполне корректными. К полному, четкому и безупречно обоснованному выводу распределения Максвелла наука пришла лишь к 1900 году, когда появились основополагающие для всей статистической механики равновесных систем труды выдающегося американского физика-теоретика Джосайи Вилларда Гиббса: из общего распределения по микроскопическим состояниям равновесной системы распределение Максвелла следовало при выполнении определенных условий как его частный случай. Лучшие же варианты рассуждений, которые использовались в конце XIX века для «обоснования» распределения Максвелла, теперь уже приобрели характер физических интерпретаций этого важного результата.

Не имея возможности в рамках настоящего пособия использовать гиббсовский подход к проблеме, мы рассмотрим два различных по характеру, но достаточно традиционных качественных

варианта получения распределения Максвелла, оговорив по возможности те ограничения, которые определяют область применимости этого распределения.

**Первый вариант** подхода связан с использованием самых общих понятий, касающихся теории вероятностей, свойств пространства в нерелятивистской теории и общеизвестных механических представлений о движении частиц. Рассмотрим отдельные этапы этого варианта получения распределения Максвелла, полагая для простоты, что рассматриваемая система однокомпонентна (т.е. все  $N$  частиц системы одинаковы).

1. Положим, что частицы системы не подвержены влиянию каких-либо сил, нарушающих равноправие осей координатного пространства  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ . Такие системы называют изотропными: любые направления при выборе осей декартовых координат для них равноценны. Положим также, что в рассматриваемом случае нет причин для выделенности каких-либо направлений и в трехмерном пространстве скоростей  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  (т.е. нет ни внешнего воздействия, ни внутренних взаимодействий, которые зависели бы от скоростей частиц и направления их движения). Запишем вероятность  $P(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v})$  обнаружить у любой из частиц системы скорость  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ , лежащую в интервале значений  $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$  (т.е. по компонентам — в интервалах  $(v_x, v_x + dv_x)$ ;  $(v_y, v_y + dv_y)$ ;  $(v_z, v_z + dv_z)$ ) с помощью плотности вероятности  $w(v_x, v_y, v_z)$ :

$$P(\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = w(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \\ = w(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z.$$

В рассматриваемом нами случае функция  $w$  не должна зависеть от координаты частицы  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ , так как все положения частицы в системе равноправны, и, во-вторых, как функция компонент скорости  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  она не может зависеть от какого-либо выделенного направления. А это значит, что изменение направления какой-либо из компонент скорости, например замена  $v_x \rightarrow -v_x$ , или всех трех ее компонент, т.е. отражение

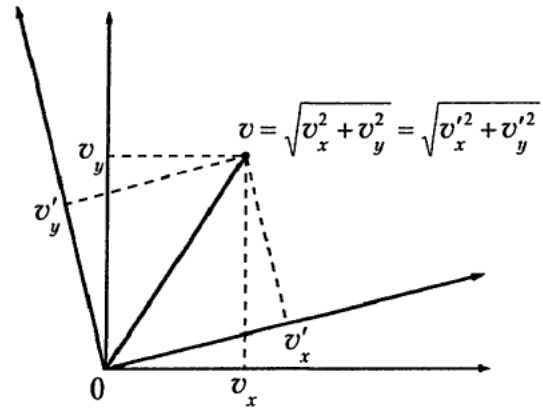


Рис. 79. Сохранение величины модуля скорости при поворотах осей компонент скоростей

$\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v} = (-v_x, -v_y, -v_z)$ , не изменяет плотности функции распределения  $w(\mathbf{v})$ . Чтобы обеспечить такое свойство функции  $w(v_x, v_y, v_z)$ , мы должны положить, что она зависит не непосредственно от  $v_x, v_y$  и  $v_z$ , а от квадратов этих величин,

$$w(v_x, v_y, v_z) = w(v_x^2, v_y^2, v_z^2).$$

Далее, так как величина  $w(\mathbf{v})$  в случае изотропного пространства скоростей не должна меняться не только при отражениях, но и при любых поворотах осей  $(v_x, v_y, v_z)$  (на рис. 79 такой поворот условно изображен в варианте двухмерного пространства  $(v_x, v_y)$ , т.е. как бы в случае  $v_z = 0$ ), при которых квадраты величин  $v_x^2, v_y^2$  и  $v_z^2$  в отдельности, естественно, не сохраняют своих значений, а сохраняется лишь квадрат модуля скорости, т.е. их сумма (рис. 79)

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = (v'_x)^2 + (v'_y)^2 + (v'_z)^2,$$

сохранение величины  $w(\mathbf{v})$  при вращениях и отражениях осей координат пространства скоростей может быть обеспечено только в том случае, когда функция  $w(v_x, v_y, v_z)$  зависит не от трех аргументов  $v_x^2, v_y^2$  и  $v_z^2$ , а от суммы этих квадратов

$$w(\mathbf{v}) = w(-\mathbf{v}) = w(v^2) = w(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2).$$

2. Исходя из трехмерной функции распределения  $w(\mathbf{v})$ , можно получить одномерные распределения  $w_1$  по каждой из компонент скорости, проинтегрировав  $w(\mathbf{v})$  по двум другим не интересующим



нас компонентам (см. М-3),

$$w_1(v_x) = \int \int w(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_y dv_z = w_1(v_x^2).$$

Аналогично получаются распределения  $w_1(v_y) = w_1(v_y^2)$  и  $w_1(v_z) = w_1(v_z^2)$ . Отметим, что все эти распределения по  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  описываются одной и той же функцией, отличаются друг от друга только обозначениями аргументов — индексами компонент скорости и зависят от квадратов величин этих компонент.

3. Ограничимся рассмотрением только нерелятивистского случая, когда модуль скорости частицы (любой из всего набора  $N$  частиц) значительно меньше скорости света  $c$ ,  $\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \ll c$ . В этом приближении теоретическая механика Ньютона не накладывает никаких ограничений на величины  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$ , они могут быть любыми и формально пробегать значения от минус бесконечности до плюс бесконечности:  $-\infty < v_x < +\infty$ ,  $-\infty < v_y < +\infty$ ,  $-\infty < v_z < +\infty$  (т.е. игнорируется условие на ограничение величины максимальной скорости скоростью света). Кинетическая энергия частицы, имеющей скорость  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  в этом же приближении определяется суммой независимых слагаемых

$$E(\mathbf{v}) = \frac{mv^2}{2} = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2}.$$

Не вдаваясь в теорию, заметим только, что в общем релятивистском случае о независимости выбора значений  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  уже говорить нельзя — они связаны условием  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 < c^2$ , а зависимость энергии частицы от компонент скорости не распадается на сумму независимых слагаемых и имеет довольно сложный вид:

$$E(\mathbf{v}) = mc^2 \left( 1 - \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{c^2} \right)^{-1/2}.$$

4. Далее, необходимо помнить, что частицы, исключая случай идеального газа, взаимодействуют друг с другом. Если это взаимодействие определяется только их пространственным расположением, например суммой потенциальных

энергий взаимодействия пар частиц друг с другом

$$H_1 = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

то зависимость энергии системы от скоростей частиц будет определяться суммой кинетических энергий каждой из них:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2},$$

причем каждое слагаемое в этой сумме вне зависимости от координатного расположения частиц принимает независимо от других слагаемых любые значения от нуля до бесконечности и еще сверх того, как мы отметили в п. 3, распадается по компонентам скорости на три независимые части.

Если же взаимодействие частиц, например с номерами  $i$  и  $j$  друг с другом зависит не только от координат  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_j$ , но и от скоростей этих частиц, как это случается, например, при учете релятивистских эффектов во взаимодействии заряженных частиц, то ситуация существенно изменяется: значения скоростей отдельных частиц уже не могут считаться независимыми друг от друга и от координат частиц. Мы исключаем эту ситуацию из нашего рассмотрения и тем вносим еще одно ограничение на область применимости ожидаемого нами результата для  $w(\mathbf{v})$ .

5. Итак, если в принятом нами нерелятивистском приближении выбираемые нами величины  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  совершенно не зависят друг от друга, а в дополнение к этому распределения по этим величинам описываются одной и той же функцией  $w_1$ , то на языке теории вероятностей (см. дополнение М-3) это означает, что функция распределения  $w$  по всем трем компонентам скорости распадается на произведение независимых распределений по каждой из компонент в отдельности, т.е.

$$w(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = w_1(v_x^2)w_1(v_y^2)w_1(v_z^2).$$

Это функциональное уравнение имеет довольно простое решение (чтобы не



прерывать изложения мы отнесем его к математическому дополнению, которое следует сразу за настоящим пунктом). Переобозначая для удобства в дальнейшем константы формального решения  $a$  и  $b$  следующим образом:  $e^b = C$ ,  $a = -\beta \frac{m}{2}$ , имеем согласно М-4

$$w_1(v_x^2) = e^{av_x^2 + b} = C e^{\beta \frac{mv_x^2}{2}} = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}},$$

где для определения константы  $C$  мы использовали условие нормировки, обязательное для функции распределения  $w_1$ ,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w_1(v_x^2) dv_x = C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} dv_x = 1,$$

а также значение интеграла Пуассона для  $I_0(\alpha)$  (см. М-2) в случае  $\alpha = \beta \frac{m}{2}$ . Таким образом, в полученном нами ответе для функции  $w_1$  (а следовательно, и для  $w$ ) остается одна не определенная еще константа  $\beta$ .

Отметим, что математический результат, полученный в М-4, допускает любое значение константы  $a$  или  $\beta = -\frac{2a}{m}$ , однако условиям физической задачи удовлетворяет только случай  $\beta > 0$  (или  $a < 0$ ), когда с ростом значения  $v_x$  вероятность  $w_1$  убывает и в пределе больших значений  $v_x$  стремится к нулю, что обеспечивает выполнение условия нормировки, которое мы использовали только что для исключения из решения константы  $b$ .

Результат, который мы получили, достаточно эффектен: распределения по компонентам скорости  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  имеют вид одинаковых гауссовских распределений (см. М-2), а распределение по всем трем компонентам скорости  $w(\mathbf{v})$  — вид трехмерного гауссовского распределения (см. М-3):

$$w_1(v_x) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}},$$

$$w(\mathbf{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}},$$

где  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Константа  $\beta$  остается пока еще не определенной, однако

ее можно уже на данном этапе связать с одной из физических характеристик системы. Определив дисперсию величины  $v_x$  (см. М-2) (в нашем случае среднее значение  $\overline{v_x} = 0$  и  $\overline{(\Delta v_x)^2} = \overline{v_x^2}$ ), имеем согласно значению интеграла  $I_2(\alpha)$  при  $\alpha = \beta m/2$

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 w_1(v_x) dv_x = \frac{1}{m\beta},$$

мы можем оценить с помощью параметра  $\beta$  не только ширину гауссовского распределения

$$|\delta v_x| = \sqrt{\frac{\pi}{2} \overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{\pi}{2m\beta}}$$

(т. е. эффективный разброс величины  $v_x$  около среднего значения  $v_x = 0$ ), но и среднюю кинетическую энергию частицы: ввиду эквивалентности осей  $v_x$ ,  $v_y$  и  $v_z$  имеем  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ , откуда

$$\frac{\overline{mv_x^2}}{2} = \frac{\overline{mv_y^2}}{2} = \frac{\overline{mv_z^2}}{2} = \frac{1}{2\beta} \quad \text{и}$$

$$\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{\overline{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}}{2} = \frac{3}{2\beta}.$$

#### М-4. Об одном функциональном уравнении

Рассмотрим уравнение

$$f(x + y + z) = f_1(x) + f_1(y) + f_1(z),$$

где  $f$  и  $f_1$  — две неизвестные функции аргумента  $\xi = x + y + z$  и отдельно аргументов  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Вспоминая смысл операции взятия производной (см. математическое дополнение к § 7)

$$f'(\xi) = \lim_{\Delta\xi \rightarrow 0} \frac{f(\xi + \Delta\xi) - f(\xi)}{\Delta\xi},$$

воспользуемся тем, что приращение  $\Delta\xi$  аргумента функции  $f(x + y + z)$  мы можем выбирать достаточно произвольно, распределяя общую величину  $\Delta\xi$  между приращениями переменных  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Положим сначала, что величина  $\Delta\xi$  определяется только изменением переменной  $x$ ,  $\Delta\xi = (x + \Delta x + y + z) - (x + y + z) = \Delta x$ .

Тогда, вычислив производные по  $d\xi$  от обеих частей исследуемого уравнения, мы заметим, что в силу  $d\xi = dx$  в левой его части остается производная только от первого слагаемого  $f_1(x)$ , т. е.

$$f'(x + y + z) = f'_1(x).$$

Полагая последовательно

$$\Delta\xi = (x+y+\Delta y+z) - (x+y+z) = \Delta y$$

и

$$\Delta\xi = (x+y+z+\Delta z) - (x+y+z) = \Delta z,$$

мы получим

$$f'(x+y+z) = f'_1(y) \quad \text{и} \quad f'(x+y+z) = f'_1(z),$$

т. е. первые производные функций  $f$  и  $f_1$  равны друг другу,

$$f'(x + y + z) = f'_1(x) = f'_1(y) = f'_1(z),$$

вне зависимости от значений  $x$ ,  $y$  и  $z$ , из чего следует, что величина этой производной вообще от этих переменных не зависит, а является константой,

$$f'_1(x) = a.$$

Решение этого дифференциального уравнения (см. § 8, М-1) достаточно просто: ему удовлетворяет линейная по переменной  $x$  функция

$$f_1(x) = ax + b,$$

где  $a$  и  $b$  — две произвольные константы. Аналогично

$$f_1(y) = ay + b, \quad f_1(z) = az + b,$$

откуда

$$f(x + y + z) = a(x + y + z) + 3b.$$

Положим теперь, что

$$f_1(x) = \ln F_1(x),$$

$$f(x + y + z) = \ln F(x + y + z).$$

Тогда исходное дифференциальное уравнение примет форму

$$F(x + y + z) = F_1(x)F_1(y)F_1(z),$$

с точностью до обозначений совпадающую с уравнением для функций распределения  $w$  и  $w_1$ . Общее решение этого уравнения уже получено:

$$F_1(x) = e^{f_1(x)} = e^{ax+b},$$

$$F(x + y + z) = e^{3b} e^{a(x+y+z)}.$$

Чтобы совместить этот результат с нашими потребностями, достаточно положить фигурирующие в М-4 формальные аргументы  $x$ ,  $y$  и  $z$  равными соответственно квадратам компонент скорости  $v_x^2$ ,  $v_y^2$ ,  $v_z^2$ .

**Другой вариант** подхода к получению результата для  $w(\mathbf{v})$ , на котором мы кратко остановимся, связан помимо использования изотропных свойств системы в пространстве скоростей с представлениями о множественных актах взаимодействия частиц друг с другом и связанной с этим быстрой потерей информации о точном механическом состоянии какой-либо из частиц системы. От теории вероятности при этом подходе помимо самых общих положений потребуется еще и результат, следующий из так называемой центральной предельной теоремы (которую мы обсудили в приложении М-2 и приняли без доказательства), относительно структуры распределения по скоростям, возникающей в результате упомянутой выше «хаотизации» движения частиц.

Как мы покажем в следующем разделе, оценка числа столкновений одной частицы газа, находящегося при нормальных условиях ( $t = 0^\circ\text{C}$ ,  $p = 1$  ат), с другими частицами за одну секунду составляет величину порядка  $\nu \sim 10^{10}$  столкн/с (для более плотных систем типа жидкостей — еще на несколько порядков больше). При этом каждое столкновение рассматриваемой частицы с другими происходит с разными относительными скоростями, с разными прицельными расстояниями, завершается разными углами рассеяния и т. д., так что в результате огромного числа разных столкновений само собой набегает случайное по каждой из компонент скорости распределение (около среднего значения  $\bar{v} = 0$  по всем трем компонентам  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ ). Вследствие равноправия направлений по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$  это будут одинаковые гауссовские распределения  $w_1$ .

Конечно, секунда — это слишком большой интервал времени, взятый достаточно случайно (можно было взять и другую «бытовую» единицу, например

минуту, час и т. п.), т. е. вне какой-либо связи с рассматриваемыми нами молекулярными явлениями, для которых характерны свои масштабы времени и длины. Молекулярным масштабом времени в системе сталкивающихся друг с другом частиц может служить среднее время свободного пробега частицы  $\tau = 1/\nu \sim 10^{-10}$  с (эту важную характеристику мы потом обязательно оценим и подтвердим приведенную выше ее величину). Соответственным масштабом длины для молекулярных процессов в газе может служить средняя длина свободного пробега  $\lambda$  (см. § 3, п. 4). Она для газа при нормальных условиях оказывается (мы позже проведем и эту оценку) порядка  $10^{-5}$  см. Так как в объеме  $\lambda^3 \sim 10^{-15}$  см<sup>3</sup> находится не одна, а  $\sim 10^4$  частиц (в моле газа, занимающем объем 22,4 л, находится  $N_0 = 6 \cdot 10^{23}$  частиц), в этом «объемчике» за время  $\tau \sim 10^{-10}$  с произойдет в среднем не одно, а  $\sim 10^4$  столкновений. Эта оценка уже относится к существу рассматриваемого вопроса. Она указывает на множественность процессов столкновения даже в такой разреженной среде, как газ при нормальных условиях. Именно эта множественность нерегулярных процессов столкновения и приводит к быстрому (за время  $\tau \sim 10^{-10}$  с) установлению даже в такой локальной области, которая имеет объем порядка  $\lambda^3$ , термодинамического состояния, характеризуемого не только набором привычных для нас термодинамических параметров, но и гауссовскими распределениями по компонентам скоростей частиц

$$w_1(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi v_x^2}} e^{-\frac{1}{2} v_x^2 / v_x^2},$$

$$w(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{1}{2\pi v_x^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{v_x^2}},$$

где единственный пока не известный нам параметр распределения — дисперсия  $x$ -й (или какой-либо другой) компоненты скорости  $\overline{v_x^2}$  — определяет ширину гауссовского распределения  $w_1(v_x)$  и при желании может быть выражен через константу  $\beta = 1/m\overline{v_x^2}$ .

Прежде чем перейти к определению недостающей константы  $\beta$ , еще раз напомним те ограничения, которые мы использовали при получении вида функций  $w_1(v_x)$  и  $w(\mathbf{v})$ , и которые определяют область применимости полученных выше распределений по скоростям.

а) Находящаяся в состоянии термодинамического равновесия система неподвижна в целом и изотропна, т. е. в ней нет выделенных направлений, оси координатного пространства  $x$ ,  $y$ ,  $z$  равноправны между собой, так же как равноправны оси  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  пространства скоростей. Отражения осей координат и повороты системы координат не меняют рассматриваемых нами распределений.

б) Движение частиц системы подчинено уравнениям классической механики (не релятивистской и не квантовой).

в) Взаимодействие частиц друг с другом не должно зависеть от их скоростей, а только от значения координат этих частиц.

Остальные использованные нами физические и математические положения являются общими и никаких дополнительных ограничений не вызывают.

Чтобы установить, наконец, связь параметра  $\beta$ , входящего в гауссовские распределения  $w_1$  и  $w$ , с физическими характеристиками системы, воспользуемся традиционной моделью идеального газа. Это такая система, в которой взаимодействие частиц друг с другом формально отсутствует, т. е.  $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = 0$ . Эту модель сопоставляют с реально существующим газом низкой плотности из нейтральных частиц, для которого учет взаимодействий частиц друг с другом приводит к малым поправкам к термодинамическим характеристикам газа. Если в «нулевом приближении» мы решили ими вообще пренебречь, то не стоит и заниматься их рассмотрением — целесообразнее сразу при микроскопическом задании системы (см. § 5) положить  $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = 0$ , т. е. использовать модель идеального газа.

В рамках макроскопической термодинамики такую систему мы рассматривали в § 8. Напомним, что уравнения

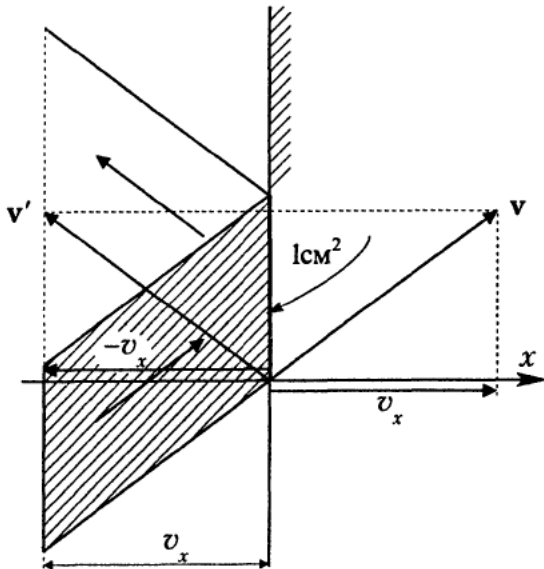


Рис. 80. К расчету давления идеального газа на стенку

состояния для нее, установленные экспериментально, достаточно хорошо соответствовали простым формулам

$$pV = RT \quad \text{и} \quad c_V = \text{const.}$$

Введем удельный объем  $v = V/N$ , плотность числа частиц  $n = N/V = 1/v$  и температуру в энергетических единицах  $\theta = kT$  ( $k = N/R$  — постоянная Больцмана). Тогда уравнение состояния  $pV = RT$  запишется как

$$pv = \theta \quad \text{или} \quad \frac{p}{n} = \theta.$$

Оценим теперь с помощью полученного нами распределения  $w(\mathbf{v})$  давление газа на стенку сосуда, возникающее вследствие соударений с ней частиц газа, полагая для простоты эту стенку плоской и абсолютно упругой. Пусть эта стенка расположена перпендикулярно оси  $x$  (рис. 80). Отметим на ней площадку, равную  $1 \text{ cm}^2$ , и подсчитаем, сколько в среднем частиц, имеющих величину перпендикулярной к стенке компоненты скорости, лежащую в диапазоне значений  $(v_x, v_x + dv_x)$ , падает на этот участок в  $1 \text{ cm}^2$  за одну секунду. Если  $n$  — плотность числа частиц газа (т. е. число частиц газа в  $1 \text{ cm}^3$ , имеющих любые скорости по всем трем направлениям), то доля частиц, имеющих скорости по оси  $x$  в диапазоне  $(v_x, v_x + dv_x)$  и любые скорости по осям  $y$

и  $z$  определится с помощью величины  $w_1(v_x) dv_x$  как

$$dn_{v_x} = n w_1(v_x) dv_x.$$

Построим на основании  $1 \text{ cm}^2$  стенки призму с высотой  $v_x$  (эта «высота» на рис. 80 расположена горизонтально) и направлением ребра, совпадающим со скоростью  $v$ . Объем этой призмы, заштрихованной на рис. 79, равен  $v_x \cdot 1 \text{ cm}^2$ . Чтобы определить среднее число частиц в этой призме,двигающихся к стенке со скоростями из бесконечно малого диапазона  $v_x, v_x + dv_x$ , мы должны умножить этот объем на плотность числа таких частиц  $dn_{v_x}$ . Заметим теперь, что в течение одной секунды все эти частицы достигнут стенки и ударятся о нее, т. е. число соударений за секунду будет равно

$$dv_{v_x} = v_x \cdot 1 \cdot dn_{v_x} = n w_1(v_x) v_x dv_x.$$

Далее, при соударении об упругую неподвижную стенку каждая частица изменяет свой импульс  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  так, что его нормальная составляющая  $p_x = mv_x$  как бы отражается — меняет знак на обратный:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= (p_x, p_y, p_z) \rightarrow \\ \mathbf{p}' &= (p'_x, p'_y, p'_z) = (-p_x, p_y, p_z), \end{aligned}$$

т. е. изменение импульса только одной частицы в направлении, нормальном к стенке, будет равно

$$\Delta p_x = mv_x - mv'_x = 2mv_x,$$

и это  $\Delta p_x$  согласно третьему закону Ньютона передается стенке. За секунду же суммарная величина передачи импульса стенке от частиц газа будет равна

$$dp_{v_x} = 2mv_x dv_{v_x} = 2mv_x^2 w(v_x) dv_x.$$

Вспомним теперь, что согласно второму началу механики изменение импульса за секунду — это сила, что нормальная к поверхности стенки сила в расчете на  $1 \text{ cm}^2$  — это давление, так что написанное выше выражение — это давление, создаваемое на стенку частицами газа, имеющими нормальные составляющие скорости в диапазоне значений  $(v_x, v_x + dv_x)$ .

Чтобы получить полное давление  $p$ , создаваемое частицами, падающими на

стенку с любыми скоростями, необходимо проинтегрировать это выражение по всем значениям  $v_x$  от нуля до бесконечности (частицы падают только слева направо, т. е.  $v_x \geq 0$ )

$$p = \int_{(v_x \geq 0)} dp_{v_x} = n \int_0^{\infty} 2mv_x^2 w_1(v_x) dv_x.$$

Используя свойство симметрии распределения,  $w_1(-v_x) = w_1(v_x) = w_1(v_x^2)$ , мы можем формально расширить пределы интегрирования на все значения  $-\infty < v_x < +\infty$  (при этом, чтобы рассчитываемая величина не удвоилась, новый интеграл надо будет разделить пополам). Тогда

$$p = n \cdot 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{mv_x^2}{2} w_1(v_x) dv_x = n \cdot 2 \left( \frac{mv_x^2}{2} \right).$$

Из этой формулы следуют по крайней мере три важных результата.

Во-первых, так как в нашей модели идеального газа удельная внутренняя энергия  $\varepsilon = \mathcal{E}/N$  равна в простейшем случае одноатомных молекул средней кинетической энергии частицы

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \overline{\left( \frac{mv^2}{2} \right)} = \overline{\left( \frac{mv_x^2}{2} \right)} + \overline{\left( \frac{mv_y^2}{2} \right)} + \\ &= \overline{\left( \frac{mv_x^2}{2} \right)} = 3 \overline{\left( \frac{mv_x^2}{2} \right)} \end{aligned}$$

(в более сложных случаях необходимо учитывать еще вклады от внутренних движений, происходящих в молекулах), для идеального газа мы получаем ее связь с давлением и плотностью системы:

$$p = n \cdot \frac{2}{3} \varepsilon \quad \text{или} \quad pv = \frac{2}{3} \varepsilon.$$

Во-вторых, сопоставляя полученный результат с уравнением состояния газа  $p = n\theta$ , мы получаем сразу для одноатомного газа

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \theta \quad \text{и} \quad c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \frac{3}{2},$$

т. е. подтверждаем обсужденный нами в § 8 факт независимости удельной внутренней энергии идеального газа от его

плотности и получаем независимо от каких-либо дополнительных физических соображений калорическое уравнение состояния  $c_V = \text{const}$ .

И, наконец, в-третьих (основной вывод), мы получаем возможность выразить параметр  $\beta$  в распределении  $w_1(v_x)$  через термодинамические характеристики. Действительно, подставляя в формулу  $\beta = 1/m\overline{v_x^2}$  полученное выше значение  $\overline{v_x^2} = \theta/m$ , получаем, что этот параметр есть обратная температура системы

$$\beta = \frac{1}{\theta} = \frac{1}{kT},$$

и одномерное и трехмерное распределения  $w_1(v_x)$  и  $w(\mathbf{v})$  приобретают, наконец, законченный вид:

$$w_1(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}},$$

$$w(\mathbf{v}) = \left( \frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2\theta}}.$$

Это и есть знаменитые распределения Максвелла. К этим двум формулам целесообразно еще добавить получаемое из трехмерного распределения Максвелла  $w(\mathbf{v}) = w(v_x, v_y, v_z)$  одномерное распределение по модулю скорости  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Математическая заготовка для этого у нас уже имеется (см. М-3). Переобозначая условные переменные  $(x, y, z)$ , использованные в этом приложении

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \rightarrow v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2},$$

$$dr \rightarrow dv$$

и полагая  $\lambda = m/\theta$ , имеем сразу для вероятности обнаружить у частицы модуль скорости, лежащий в интервале значений  $(v, v + dv)$

$$w(v) dv = \left( \frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2\theta}} \cdot 4\pi v^2 dv,$$

откуда для плотности вероятности (уже одномерной), которую тоже называют распределением Максвелла, следует формула

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

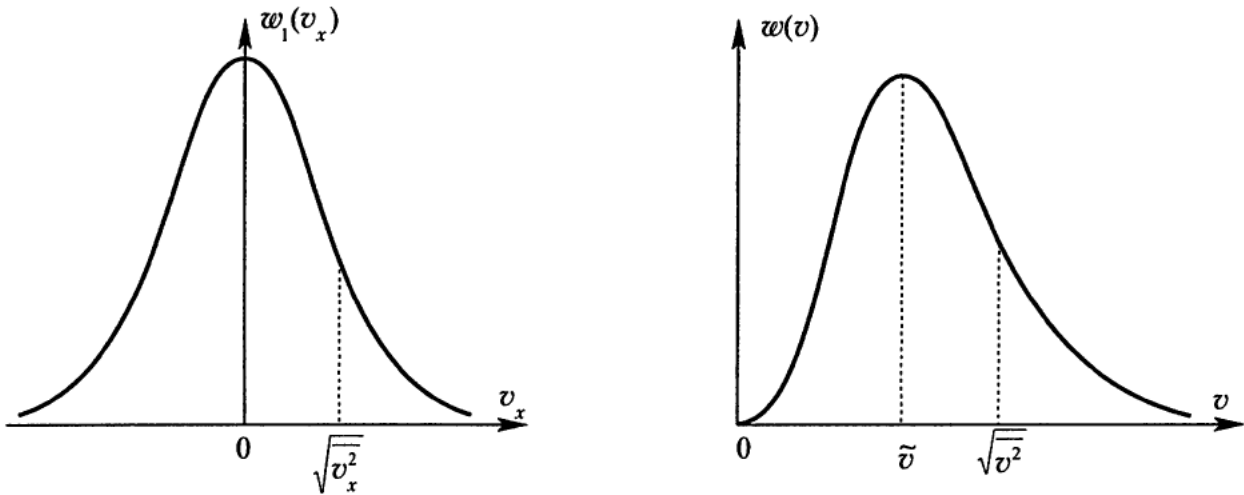


Рис. 81. Графики функций распределения Максвелла по компоненте  $v_x$  и модулю  $v$  скорости частицы газа

Графики одномерных распределений Максвелла  $w_1(v_x)$  и  $w(v)$  достаточно характерны (рис. 81). Распределение  $w_1(v_x)$  симметрично относительно точки  $v_x = 0$ , в которой оно достигает максимальной величины, а ширина распределения  $w_1$  определяется согласно М-2 величиной  $\delta v_x = \sqrt{\Delta v_x^2} = \sqrt{v_x^2} = \sqrt{\theta/m}$ , откуда следует, что с повышением температуры распределение  $w_1(v_x)$  становится все шире и расплывчатей. Распределение по модулю скорости  $w(v)$  в области малых значений  $v$  ( $v \ll \sqrt{\theta/m}$ ) ведет себя как парабола  $w(v) \sim v^2$ , в точке  $\tilde{v} = \sqrt{2\theta/m}$  достигает своего максимального значения, а после значения  $\sqrt{v^2} = \sqrt{3\theta/m} = \sqrt{3/2}\tilde{v} \cong 1,22\tilde{v}$  начинается резкий спад распределения  $w(v)$  к нулю.

### 3. Примеры использования распределения Максвелла

Рассмотрим в этом разделе несколько простых, но характерных приложений полученных выше распределений.

Прежде всего используем введенную в п.2 величину  $dv_{v_x}$  — среднее число частиц, падающих за секунду на  $1 \text{ см}^2$  стенки со скоростями вдоль оси  $x$ , лежащими в интервале  $(v_x, v_x + dv_x)$ , для оценки полного числа частиц  $\nu$ , падающих на эту площадку в секунду.

Имеем

$$\begin{aligned} \nu &= \int_{(v_x \geq 0)} dv_{v_x} = \int_0^{\infty} n w_1(v_x) v_x dv_x = \\ &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} v_x dv_x. \end{aligned}$$

Воспользовавшись таблицей интегралов  $J_n(\alpha)$  (см. М-2) и полагая параметр  $\alpha = m/2\theta$ , переменную интегрирования  $x = v_x$ , имеем

$$\begin{aligned} \nu &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} J_1\left(\frac{m}{2\theta}\right) = \\ &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \frac{\theta}{m} = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}. \end{aligned}$$

Чтобы реально представить себе эту величину, оценим ее для случая газа типа воздуха при нормальных условиях ( $t = 0^\circ \text{C}$ ,  $p = 1 \text{ ат}$ ). Имеем для плотности  $n = N_0/V_0$ ,  $N_0 \cong 6 \cdot 10^{23}$ ,  $V_0 = 22,4 \text{ л}$ , откуда  $n \cong 2 \cdot 10^{19}$  частиц/ $\text{см}^3$ ; так как средний молекулярный вес частиц воздуха  $M \cong 29$ ,  $m \cong M/N_0$ ; наконец,  $\theta = kT \cong 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град  $\cdot 273 \text{ град}$ . Производя соответствующие арифметические действия, получим

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}} &\cong 45\,000 \text{ см/с} \quad \text{и} \\ \nu &\cong 2,25 \cdot 10^{23} \text{ частиц/см}^2 \cdot \text{с}, \end{aligned}$$



т. е. о каждый квадратный сантиметр стенки ударяется ежесекундно более трети числа Авогадро частиц. Если же вспомнить, что размер атома стенки  $a$  имеет порядок  $2-3 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ), то оказывается, что на площадку, равную  $a^2$  (т. е. на отдельный атом стенки) падает в секунду  $\sim 10^8$  молекул воздуха.

Предположим теперь, что стенка не является абсолютно непроницаемой для частиц, а представляет собой потенциальный барьер, который падающие на него частицы могут преодолеть, если их кинетическая энергия  $mv_x^2/2$  будет превышать высоту этого барьера  $U_0$  (т. е. «стенка» будет пропускать только быстрые частицы, для которых  $mv_x^2/2 > U_0$ ). Чтобы использовать распределение Максвелла при рассмотрении этой, вообще говоря неравновесной, задачи, мы должны ограничиться случаем, когда этот барьер  $U_0$  достаточно высок, т. е. когда вылетающих из системы частиц мало настолько, что нарушением состояния равновесия газа в сосуде можно пренебречь. Для этого величина скорости  $v_0 = \sqrt{2U_0/m}$  должна находиться в «хвосте» распределения Максвелла (см. рис. 81), когда  $mv_0^2/2 > mv_x^2/2 = \theta/2$ , т. е. по условию задачи высота барьера  $U_0$  должна значительно превышать среднюю кинетическую энергию частиц газа  $\varepsilon = \frac{3}{2}\theta$ : опуская множитель  $2/3$ , имеем  $U_0/\theta \gg 1$ . Сама задача возникла из потребности оценки тока эмиссии из разогретого электрода: электроны внутри металла рассматриваются как газ, удерживаемый положительным зарядом ионов его поверхности; с повышением температуры системы количество быстрых электронов увеличивается и часть их начинает, преодолевая энергетический барьер поверхности, выходить из металла в вакуум. Это явление называется термоэлектронной эмиссией, и мы можем, отнесясь к электронному газу как к классическому, достаточно просто оценить ток эмиссии, используя распределение Максвелла. Действительно, интегрируя число частиц  $d\nu_{v_x}$ , падающих в секунду на  $1 \text{ см}^2$  стенки со скоростями из интервала  $(v_x, v_x + dv_x)$ , по всем  $v_x$ , начиная с минимальной ве-

личины  $v_0 = \sqrt{2U_0/m}$ , мы получим плотность потока числа частиц, преодолевающих потенциальный барьер:

$$\begin{aligned} \nu_{(v_x \geq v_0)} &= \int_{(v_x \geq v_0)} d\nu_{v_x} = \\ &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \int_{v_0}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} v_x dv_x. \end{aligned}$$

Вводя новую переменную интегрирования, равную показателю экспоненты, стоящей под знаком интеграла  $y = mv_x^2/2\theta$ , замечаем, что согласно математическому дополнению к § 7

$$\begin{aligned} dy &= \frac{m}{2\theta} \cdot 2v_x dv_x = \frac{m}{\theta} v_x dv_x \quad \text{или} \\ v_x dv_x &= \frac{\theta}{m} dy, \end{aligned}$$

и, обозначая  $y_0 = mv_0^2/2\theta = U_0/\theta$ , получаем, что

$$\begin{aligned} \nu_{v_x \geq v_0} &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \frac{\theta}{m} \int_{y_0}^{\infty} e^{-y} dy = \\ &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \frac{\theta}{m} \int_{y_0}^{\infty} d(-e^{-y}) = \\ &= n \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} \frac{\theta}{m} e^{-y} \Big|_{y=y_0}^{y=\infty}, \end{aligned}$$

поэтому плотность потока числа электронов через поверхность электрода оказывается равной

$$\nu_{v_x \geq v_0} = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}} e^{-U_0/\theta} = \nu e^{-U_0/\theta},$$

т. е. в  $e^{-U_0/\theta}$  раз меньше плотности числа падающих на стенку частиц  $\nu$  (если, например,  $U_0/\theta = 10$ , то доля «проскочивших» через барьер частиц от упавших на него составит всего лишь  $e^{-10} \cong 4,5 \cdot 10^{-5}$  часть). Чтобы получить плотность электрического тока, достаточно полученное выражение умножить на заряд электрона  $-e$ . Формула для плотности тока электронной эмиссии была получена английским физиком Оуэном Ричардсоном и носит его имя.

Перейдем теперь к оценке с помощью распределения Максвелла ряда величин, которые используются в качестве масштабов при рассмотрении некоторых кинетических явлений, происходящих в газах. Оценим прежде всего с помощью распределения  $w(v)$  среднюю величину модуля скорости частицы газа. Имеем

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v w(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \times \\ \times 4\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2\theta}} v^3 dv.$$

Полагая  $m/2\theta = \alpha$ , получаем согласно таблице интегралов из приложения М-2 к § 12

$$\bar{v} = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \cdot 4\pi J_3\left(\frac{m}{2\theta}\right) = \\ = \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2\theta}{m}\right), \quad \text{т. е.} \\ \bar{v} = \sqrt{\frac{8\theta}{\pi m}}.$$

Эту величину мы уже встречали при расчете плотности потока падающих на стенку частиц  $\nu$  (теперь можно полученный ранее результат записать как  $\nu = n\bar{v}/4$ ). Согласно этой оценке молекулы окружающего нас воздуха за секунду пробегают путь порядка полукилометра. Конечно, частицы газа не двигаются по прямой, на своем пути они встречаются с другими частицами, сталкиваются с ними, и их траектории превращаются в сложные ломаные линии.

Для оценки процессов столкновений мы уже не можем рассматривать движение одной изолированной частицы. Если газ достаточно разрежен и если случаи, когда сразу сталкиваются три и более частиц, очень редки, мы можем ограничиться учетом только парных соударений частиц друг с другом. Таким образом, у нас возникает необходимость в рассмотрении движения двух частиц — их относительного движения и распределения по относительным скоростям. Эта задача в общем случае тоже очень сложная

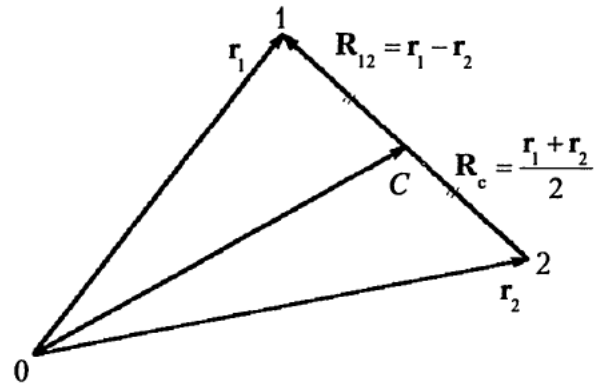


Рис. 82. Координаты центра инерции и относительные координаты в системе двух одинаковых масс

(хотя, в отличие от задачи трех и более тел, в механике она решается точно), и мы ограничимся упрощенными качественными представлениями о столкновении частиц и их рассеянии друг на друге. Пусть  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  — радиусы-векторы, определяющие координаты двух одинаковых частиц системы 1, 2 (рис. 82). Введем относительные координаты  $\mathbf{R}_{12}$  и координаты центра инерции системы двух масс  $\mathbf{R}_c$  и соответствующие им скорости — относительную  $\mathbf{u}$  и скорость центра инерции  $\mathbf{V}$ ,

$$\begin{cases} \mathbf{R}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \\ \mathbf{R}_c = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mathbf{u} = \frac{d}{dt}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \\ \mathbf{V} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right) = \frac{\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2}{2}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} \mathbf{v}_1 = \mathbf{V} + \frac{\mathbf{u}}{2}, \\ \mathbf{v}_2 = \mathbf{V} - \frac{\mathbf{u}}{2}. \end{cases}$$

Введем также общую массу  $M = m_1 + m_2 = 2m$  и так называемую приведенную массу  $\mu = m_1 m_2 / M = m/2$  (такую, что  $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ ). Тогда общую кинетическую энергию обеих частиц можно

записать как

$$\begin{aligned} \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} &= \frac{m}{2} \left( V^2 + 2 \left( \mathbf{V} \frac{\mathbf{u}}{2} \right) + \right. \\ &+ \left. \frac{u^2}{4} + V^2 - 2 \left( \mathbf{V} \frac{\mathbf{u}}{2} \right) + \frac{u^2}{4} \right) = \\ &= \frac{MV^2}{2} + \frac{\mu u^2}{2}, \end{aligned}$$

в связи с чем распределение по скоростям двух частиц системы  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$  можно представить в виде произведения независимых распределений не только по скоростям  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$ , но и по скоростям  $\mathbf{V}$  и  $\mathbf{u}$ ,

$$\begin{aligned} w(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) &= w(\mathbf{v}_1)w(\mathbf{v}_2) = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi\theta} \right)^3 e^{-\frac{1}{\theta} \left( \frac{mv_1^2}{2} + \frac{mv_2^2}{2} \right)} = \\ &= \left( \frac{M}{2\pi\theta} \right)^{3/2} e^{-\frac{MV^2}{2\theta}} \left( \frac{\mu}{2\pi\theta} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mu u^2}{2\theta}} = \\ &= w(\mathbf{V})w(\mathbf{u}) \end{aligned}$$

(мы учли дополнительно, что  $m^3 = M^{3/2} \mu^{3/2}$  и разделили общий нормировочный множитель на два множителя).

Определим теперь среднее значение модуля относительной скорости  $u = |\mathbf{u}| = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|$ . Имеем, переходя от трехмерного распределения  $w(\mathbf{u})$  к распределению по модулю скорости  $u$ ,

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \int |\mathbf{u}| w(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = \int_0^\infty u w(u) du = \\ &= \left( \frac{\mu}{2\pi\theta} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{\mu u^2}{2\theta}} u^3 du. \end{aligned}$$

Этот интеграл отличается от того, который мы только что брали, только обозначением переменной интегрирования и заменой массы  $m$  на приведенную массу  $\mu = m/2$ . Поэтому сразу имеем

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{2\theta}{\pi\mu}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{2\theta}{\pi m}} = \sqrt{2} \bar{v},$$

т.е. эта величина отличается от среднего значения модуля скорости частицы  $\bar{v}$  в  $\sqrt{2} \cong 1,42$  раза. Произведем теперь

оценку среднего числа парных соударений молекул разреженного газа, происходящих за секунду. Для этого заимствуем прием, уже с успехом использованный нами при оценке  $\nu$  — числа соударений с неподвижной стенкой, и подсчитаем число частиц газа, «падающих» за секунду на одну его частицу. Используя относительные координаты, как бы остановим частицу 1, тогда частица 2 будет налетать на нее со скоростью  $-\mathbf{u} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ . Положим (для оценки это вполне допустимо), что частицы газа — это шарики радиуса  $r_0$ . На рис. 83 частица 1 «покоится», вектор  $\mathbf{u}$  направлен вверх, и частица 2 «падает» на покоящуюся сверху. Из рисунка ясно, что столкновение этих частиц произойдет только в том случае, если прицельное расстояние  $a$  меньше величины  $2r_0$  (для частицы 2' прицельное расстояние  $a' > 2r_0$ , и она пролетает мимо частицы 1). Построим на полусферическом основании радиуса  $2r_0$  цилиндр высотой  $u = |\mathbf{u}|$  (с вогнутым «дном» и выпуклой сферической же «крышкой»). Его

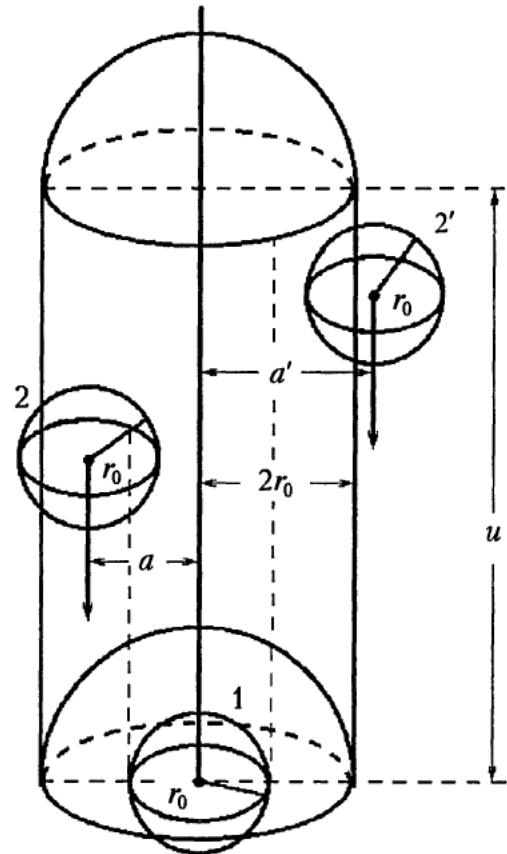


Рис. 83. К расчету среднего числа парных столкновений

Газ	H <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
$2r_0 \text{ \AA} (10^{-8} \text{ см})$	2,3	1,9	3,1	2,9	2,6	3,2
$\bar{v} \text{ (м/с)}$	1690	1204	454	425	566	362
$\lambda (10^{-6} \text{ см})$	11,2	18	6,0	6,5	6,35	4
$\tau (10^{-10} \text{ с})$	0,66	1,47	1,32	1,52	0,71	1,1

объем равен  $\pi(2r_0)^2 u = \sigma u$ , где  $\sigma$  — площадь поперечного сечения цилиндра. Число частиц газа в нем в среднем равно  $n\sigma u$ , а доля частиц 2, имеющих скорость по отношению к частице 1 в интервале значений  $(u, u + du)$  будет равна

$$d\nu_u = n\sigma u w(u) du.$$

Именно эти частицы «упадут» за 1 секунду на нижнюю полусферу (т. е. столкнутся с частицей 1), и, чтобы получить оценку полного среднего значения числа парных соударений, необходимо просто проинтегрировать эту величину  $d\nu_u$  по всем значениям модуля относительной скорости  $0 \leq u < \infty$ . Тогда мы получим

$$\nu_{ст} = n\sigma \int_0^{\infty} u w(u) du = n\sigma \bar{u} = \sqrt{2} n\sigma \bar{v}.$$

Формулу для  $\bar{v} = \sqrt{8\theta/\pi m}$  мы уже получили ранее.

Взяв от среднего числа ежесекундных парных соударений обратную величину, мы получим оценку для среднего времени свободного пробега частиц газа

$$\tau = \frac{1}{\nu_{ст}} = \frac{1}{\sqrt{2} n\sigma \bar{v}},$$

а если еще вспомнить, что за секунду каждая из частиц газа в среднем пробегает путь, равный  $\bar{v}$ , то мы получаем также и оценку еще для одной важной характеристики газа — для средней длины свободного пробега составляющих его частиц:

$$\lambda = \tau \bar{v} = \frac{1}{\sqrt{2} n\sigma}.$$

Так как величины  $\lambda$  и  $\tau$  являются важными микроскопическими характери-

ками газа, определяющими его межмолекулярные особенности и масштабы, приведем таблицу их значений для нескольких достаточно распространенных газов, приведенных к нормальным условиям  $t = 0^\circ \text{C}$  и  $p = 1 \text{ ат}$  (760 мм Hg).

Из таблицы видно, что, исключая легкий водород и инертный гелий, для большинства остальных газов величина  $\tau$  оказывается  $\sim 10^{-10} \text{ с}$ , а  $\lambda \sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Эти величины весьма чувствительны к значениям термодинамических параметров, определяющих плотность газа  $n$ . При необходимости пересчитать приведенные в таблице длину и время свободного пробега к другим условиям удобно исключить из формул для  $\lambda$  и  $\tau$  плотность  $n$  с помощью уравнения состояния газа  $p = n\theta$ . Тогда

$$\lambda = \frac{\theta}{\sqrt{2}\sigma p} = \lambda_0 \frac{\theta}{\theta_0} \frac{p_0}{p},$$

$$\tau = \frac{\sqrt{\pi m} \theta^{1/2}}{4\sigma p} = \tau_0 \sqrt{\frac{\theta}{\theta_0}} \frac{p_0}{p}$$

и, чтобы величина  $\lambda$  сделалась достаточно ощутимой, например, достигла бы величины  $\lambda \sim 0,1 \text{ см} = 1 \text{ мм}$ , необходимо при сохранении температуры понизить давление в сосуде до величины  $p \sim 10^{-2} \text{ мм Hg}$  (т. е. в 100 000 раз по сравнению с  $p_0$ ).

#### 4. Распределение Максвелла—Больцмана

В предыдущих разделах, рассматривая приложения распределения Максвелла, мы ограничились случаем пространственно однородной системы, когда плотность газа всюду одна и та же и равна  $n = N/V$ . Между тем, как мы установили в § 8,

в идеальном газе, помещенном во внешнее силовое поле  $U(z) = mgz$  (однородное поле силы тяжести) плотность числа частиц описывается распределением

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{U(z)}{\theta}}.$$

Эту формулу можно распространить на случай, когда потенциальная энергия частицы во внешнем статическом поле  $U(\mathbf{r})$  имеет более общий вид и эквипотенциальные поверхности  $U(\mathbf{r}) = \text{const}$  представляют собой уже не только плоскости, как в случае  $U = mgz$  (примером такого поля может служить поле тяготения Земли, которое можно считать однородным лишь в системах, достаточно ограниченных по размерам). Объединяя ее с распределением Максвелла по скоростям, мы можем для идеального газа написать единую формулу для распределения по скоростям и координатам частиц в виде

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = C e^{-\frac{mv^2}{2\theta} - \frac{U(\mathbf{r})}{\theta}},$$

где  $C$  — постоянная, определяемая, как всегда, из условия нормировки функции  $w(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ ,

$$\int_{(V)} d\mathbf{r} \int d\mathbf{v} w(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = 1.$$

Это распределение, введенное Больцманом в 1866 г., включающее в себя распределение Максвелла и справедливое только для идеального классического газа, носит название распределения Максвелла—Больцмана (отметим еще раз, что в отличие от распределения Максвелла—Больцмана само распределение Максвелла по скоростям от  $w(\mathbf{v})$  не связано с условием идеальности системы и справедливо в случаях, когда потенциал взаимодействия частиц друг с другом  $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \neq 0$ ). Заметим, что результаты оценок, которые мы делали в п. 4 для целого ряда величин, с учетом больцмановской экспоненты несколько видоизменяются: вместо средней плотности числа частиц пространственно однородной системы  $n = N/V$  в них войдет локальное значение плотности  $n(\mathbf{r}) = n_0 \exp\{-U(\mathbf{r})\}/\theta$ , где  $n_0$  —

плотность числа частиц газа на уровне  $U(\mathbf{r}) = 0$  (на уровне начала отсчета потенциальной энергии газа).

## 5. Экспериментальная проверка распределения Максвелла по скоростям

Остановимся вкратце на непосредственной экспериментальной проверке распределения по скоростям  $w(v)$ . В конце XIX и начале XX века, когда молекулярная физика была еще молодой и ее теоретические основы не казались бесспорными, этот вопрос был достаточно актуален (несмотря на то, что целый ряд убедительных оценок, произведенных с помощью этого распределения, достаточно хорошо согласовывался с экспериментальными измерениями). Основная трудность этих экспериментов состоит в том, что из равновесной системы надо вывести порцию частиц с определенным значением скорости и успеть измерить их относительное число, пока они не изменили своих состояний. Из целого ряда различных схем эксперимента мы остановимся на описании лишь одной, реализация которой привела к наиболее убедительным результатам. В качестве газа удобно использовать находящиеся при достаточно высокой температуре пары металлов, например серебра или щелочных — калия и проч. Это удобно, так как не возникает сложных проблем с улавливанием частиц — они оседают на холодном экране, образуя металлическую пленку, измерить толщину которой не составляет труда. Итак, в качестве источника частиц мы имеем высокотемпературную печь — замкнутый сосуд, наполненный атомами металла. В стенке печи делается отверстие, через которое частицы могут вылетать наружу. Размер отверстия строго ограничен: его диаметр должен быть значительно меньше длины свободного пробега частиц, иначе из газа будут вылетать не отдельные «непотревоженные» взаимодействиями частицы, а, как из проколотой шины, будет бить струя. С этой целью давление газа в печи поддерживается

на уровне  $\sim 10^{-3}$  мм рт.ст. (при этом  $\lambda$  достигает десятков сантиметров). Относительно небольшая утечка газа все время пополняется испаряющимся металлом, и система может считаться равновесной.

Далее, вылетевшие частицы — это не просто кусок покоящегося газа, а его поток. Поэтому количество частиц, вылетающих со скоростью  $v$ , пропорционально не только распределению  $w(v) \sim v^2 e^{-mv^2/2\theta}$ , но, как мы установили при оценке величины  $dv_{v_x}$ , — также и компоненте скорости  $v_x$ , величина которой пропорциональна модулю  $v$  (например, выбирая полярную ось вдоль  $x$ , будем иметь  $v_x = v \cos \vartheta$ ). Таким образом, количество вылетающих в единицу времени из отверстия частиц будет распределено по модулю скорости как  $vw(v) \sim v^3 e^{-mv^2/2\theta}$ , а также по углам вылета  $\vartheta$ . Однако последняя зависимость оказывается для нас несущественной: помещая на пути веерообразного пучка частиц коллиматор — два экрана с маленькими расположенными по оси пучка отверстиями, мы формируем узкий практически не расходящийся пучок двигающихся вдоль оси  $x$  частиц, скорости которых распределены по закону

$$n(v) = Av^3 e^{-mv^2/2\theta}.$$

Для того чтобы этот пучок сохранял несомую им информацию об идеальном газе в печи, необходимо, чтобы он двигался в глубоком вакууме (практически это достигается при давлении в камере  $\sim 10^{-7}$  мм Hg).

Дальнейшая задача состоит в разделении частиц этого пучка по скоростям. Этого можно достичь разными способами. Во-первых, если вакуумная камера достаточно протяженная, то в поле силы тяжести горизонтальный пучок частиц расслоится сам: более быстрые частицы будут описывать пологие параболы, а более медленные — более крутые, и на вертикальном экране после достаточно долгой экспозиции плотность осевших частиц металла воспроизведет в определенном масштабе функцию  $n(v)$ . Во-вторых,

можно с помощью подвижной заслонки вырезать из пучка небольшой кусок, при своем свободном движении в вакууме он растянется вдоль своей оси: впереди будут лететь быстрые частицы, сзади — более медленные. Если подставить под этот луч частиц двигающийся вертикально холодный экран (это может быть и вращающийся барабан), то на нем частицы с разными скоростями осядут в разных местах, обозначая развертку функции  $n(v)$ , и останется только преодолеть чисто техническую задачу, как, повторяя с целью увеличения экспозиции эту стрельбу сгустками, согласовать движение заслонки и экрана. Третий способ — это использование селектора скоростей, который устанавливается на пути пучка частиц (рис. 84). Это два алюминиевых диска на оси, параллельной пучку, со щелями, повернутыми друг относительно друга на определенный регулируемый угол. Расстояние между дисками и скорость их вращения тоже регулируются. В зависимости от этих трех параметров через обе щели в дисках пройдут частицы только с определенной скоростью. Именно они осядут на экране, и количество осевшего металла определит точку на графике функции  $n(v)$ . Меняя угол между щелями (или скорость вращения дисков) можно промерить всю зависимость  $n(v)$ , которая оказалась практически полностью совпадающей с приведенной выше теоретической формулой, следующей из распределения Максвелла  $w(v)$ .

## 6. Явления переноса в газах

До сих пор мы рассматривали исключительно равновесные системы. Однако метод, связанный с использованием формулы для среднего числа частиц равновесного газа, падающих в секунду на площадку с определенной скоростью (формула для  $dv_{v_x}$ ), который оказался достаточно эффективным при проведении оценок давления газа на стенку  $p$ , числа частиц, ударяющихся об нее  $\nu$ , для оценки средней длины свободного пробега  $\lambda$  и в ряде других подобных задач,



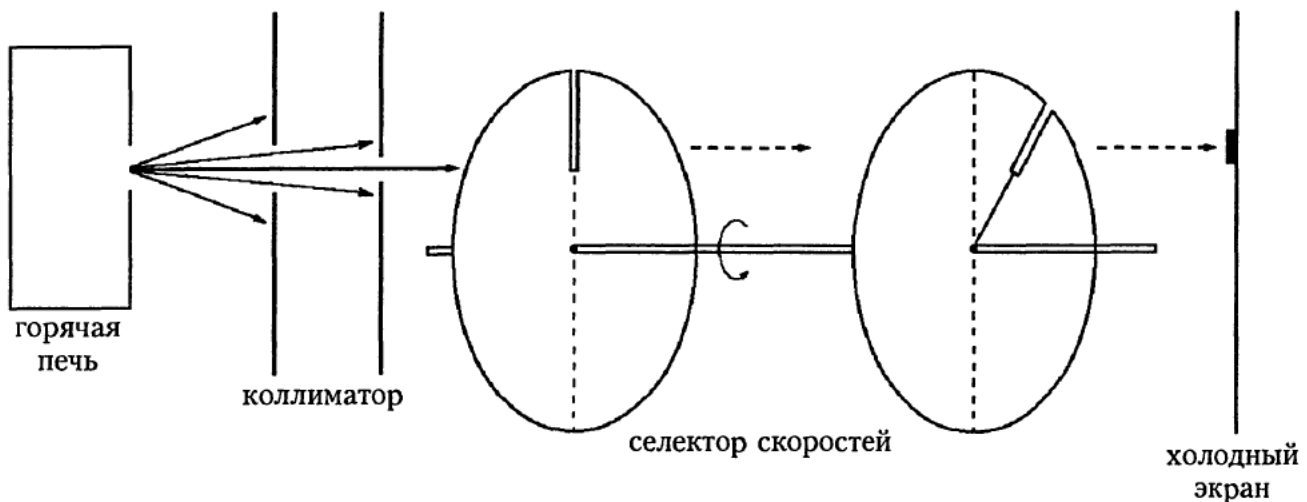


Рис. 84. Схема установки для проверки распределения Максвелла

может быть использован также и при рассмотрении некоторых проблем кинетической теории неравновесных систем. Это в первую очередь относится к проблемам стационарных явлений переноса, таких как диффузия, теплопроводность, вязкое трение и т.д. В отличие от настоящей кинетической теории, описывающей временную эволюцию системы, в этих задачах времени как динамического параметра нет: по условиям задачи в системе поддерживаются постоянные, фиксированные искусственные перепады температуры, концентраций диффундирующих примесей, постоянные перепады скоростей течения газа и т.д. и требуется рассчитать (а экспериментатору — измерить) соответствующие коэффициенты переноса — теплопроводности, диффузии, вязкости и т.д.

Конечно, эта задача, хотя в теоретическом плане намного проще общих проблем кинетической теории, все же очень сложна. Мы рассмотрим только качественный вариант этой теории, который требует использования ряда упрощающих положений, но эта теория, оказавшаяся по своему научному значению лишь предварительной, не только достаточно проста и наглядна, но и дала неплохие результаты при оценках вышеупомянутых коэффициентов переноса.

Положим ради простоты, что постоянные в области каждой точки системы во времени значения плотности числа частиц, температуры и т.д. меняются только

в направлении оси  $z$  (это несколько упрощает математическую сторону вопроса). Образно эту ситуацию можно представить следующим образом: имеются как бы две большие равновесные системы (два термостата) с несовпадающими значениями плотности, температуры и т.д., а между ними вставлена исследуемая нами система, играющая роль перемычки, через которую собственно и происходят процессы переноса вещества (диффузия), энергии (теплопроводность) и т.д., но все эти процессы имеют направление вдоль одной оси, которую мы выбираем за ось  $z$ . Сформулируем теперь упрощающие положения качественной теории явлений переноса в газах.

- а) Положим, что в каждом плоском слое  $z = \text{const}$  реализуется локальное равновесное состояние, характеризующееся постоянными во времени значениями плотности числа частиц данного сорта  $n(z)$ , температуры  $\theta(z) = kT(z)$ , а следовательно, в соответствии с уравнениями состояния газа и всеми другими термодинамическими характеристиками (например, давлением  $p(z) = p(\theta(z), n(z))$  и т.д.).
- б) Полагаем, что, пробежав путь  $\lambda$  в любом направлении, под любым углом  $\vartheta$  к оси  $z$ , частицы включаются в равновесное тепловое движение, но уже в новом  $z$ -слое, отстоящем от исходного на  $\Delta z = \lambda \cos \vartheta$ .
- в) Полагаем, что, переходя из слоя в слой, частицы помимо самих себя

переносят в новый слой также свои характеристики, свою энергию, количество движения и т. д.

Положения а) и в) вполне естественны и реализуемы, поэтому дальнейших пояснений не требуют. Положение б) выглядит достаточно наивно: во-первых, не все частицы имеют один и тот же свободный пробег — мы только знаем, что средняя его величина равна  $\bar{\lambda} = 1/\sqrt{\pi n \sigma}$ . Поэтому, полагая в конце концов эту величину константой, не зависящей от скорости частицы, мы можем рассчитывать лишь на качественные оценки, в которых  $\lambda$  выступает уже как подгоночный параметр, величина которого имеет порядок  $1/\sqrt{\pi n \sigma}$ .

Во-вторых, наивно полагать, что отдельные частицы оказываются в «состоянии равновесия» в новом  $z$ -слое (т. е. в среднем не отличаются от уже находящихся в этом слое частиц) за одно столкновение. Но, как мы уже неоднократно отмечали ранее, термодинамические явления связаны не с движением отдельных частиц, а с массовым их перемещением, массовыми столкновениями и т. д. Мы уже имели повод для оценки среднего числа  $10^4$  столкновений частиц друг с другом за время  $\tau \sim 10^{-10}$  с в объеме  $\lambda^3 \sim (10^{-6} \text{ см})^3$ , средний поток числа падающих на стенку частиц  $\nu \sim 2,25 \cdot 10^{23}$  частиц/см<sup>2</sup> с и т. д.

Без сомнения, положение б) является наиболее слабым и критикуемым пунктом данного подхода, и оно оставалось таковым до тех пор, пока (уже в начале XX века) не было показано с помощью решения настоящих кинетических уравнений (в котором время  $t$  фигурирует в качестве динамической величины), что в слабонеравновесных газовых системах время возникновения локального распределения Максвелла (т. е. время «возникновения» определенных локальных значений температуры, плотности, а значит и других термодинамических характеристик) действительно составляет величину порядка  $\tau = (\sqrt{2} n \sigma \bar{v})^{-1}$  (точнее  $\sim 1,2\tau$ ). Таким образом, в целом п. б) представляет собой весьма упрощенную, смазан-

ную по отдельным актам взаимодействия усредненную имитацию реально происходящих в системе процессов столкновения, в результате которых происходит перемещение частиц разных сортов, обмен энергиями, импульсами и т. д., т. е. те микроскопические явления, которые лежат в основе явлений переноса — диффузии, теплопроводности и вязкости.

Посмотрим теперь, как на практике работает упрощенная теория явлений переноса в простом и частном случае, когда в системе имеется неоднородность только плотности числа частиц и температуры вдоль оси  $z$ .

Итак, зафиксируем определенный уровень  $z = \text{const}$  (рис. 85) и рассмотрим узкий слой газа, примыкающий к этой плоскости. Обозначим  $n = n(z)$  и  $\theta = \theta(z)$  — локальные значения плотности числа частиц и температуры в этом слое, а  $w = w(\theta(z), \nu)$  — распределение Максвелла, по скоростям в этом слое  $z = \text{const}$ . В соответствии с положением б) в рассматриваемый слой будут попадать частицы из слоев, расположенных как ниже  $z$  (эти частицы создадут поток в направлении оси  $z$ ), так и выше  $z$  (они создадут поток против оси  $z$ ). Для решения наших задач нам необходимо будет подсчитать баланс этих потоков исходя из

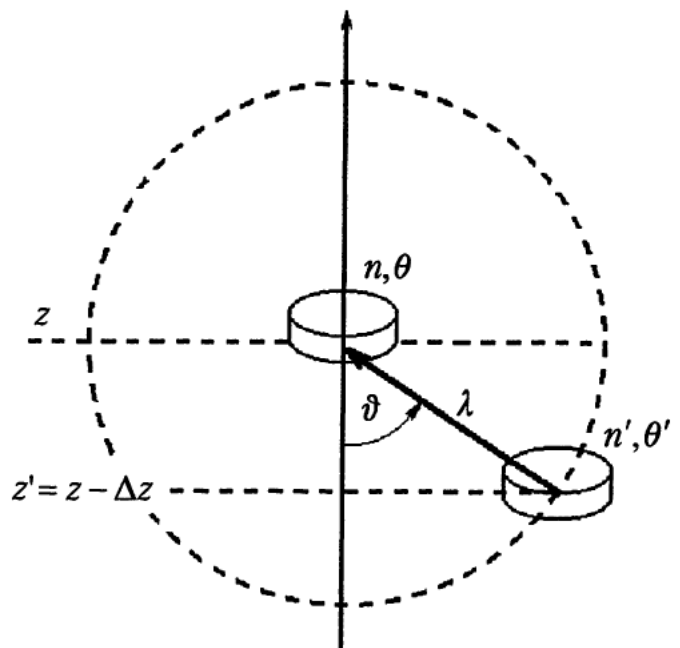


Рис. 85. Схема акта переноса в элементарной теории

того условия, что частицы из слоя в слой пролетают путь  $\lambda$  (или пролетают время  $\tau = \lambda/v$ ).

Рассмотрим слой, расположенный на уровне  $z' = z - \Delta z$ , где  $\Delta z = \lambda \cos \vartheta$ . Так как компонента скорости  $v_z$  связана с модулем скорости  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  соотношением  $v_z = v \cos \vartheta$ , величину  $\Delta z$  можно записать в виде, не содержащем угловой переменной,

$$\Delta z = \lambda \frac{v_z}{v} = \tau v_z.$$

Если на интервале  $\Delta z$  плотность числа частиц и температура меняются очень мало, то значения этих параметров в слое  $z' = z - \Delta z$ , которые мы обозначим как  $n' = n(z - \Delta z)$  и  $\theta' = \theta(z - \Delta z)$ , можно выразить через величины  $n = n(z)$  и  $\theta = \theta(z)$ . Для этого вспомним, что в соответствии с математическим приложением к § 7

$$\frac{\partial f(z)}{\partial z} = \frac{f(z) - f(z - \Delta z)}{\Delta z},$$

откуда, отмечая штрихом величины, относящиеся к уровню  $z'$ , получаем

$$\begin{aligned} f' &= f(z - \Delta z) = \\ &= f(z) - \frac{\partial f(z)}{\partial z} \Delta z = f - \frac{\partial f}{\partial z} \Delta z. \end{aligned}$$

Полагая  $f = n$  и  $f = \theta$ , получаем

$$\begin{aligned} n' &= n(z - \Delta z) = n - \frac{\partial n}{\partial z} \Delta z, \\ \theta' &= \theta(z - \Delta z) = \theta - \frac{\partial \theta}{\partial z} \Delta z. \end{aligned}$$

Замечая, что распределение Максвелла зависит от  $z$  только через температуру, имеем, временно опуская аргумент  $\mathbf{v}$  и выражая  $\Delta \theta$  через  $\Delta z$ ,

$$\begin{aligned} w' &= w(\theta(z')) = w(\theta - \Delta \theta) = \\ &= w - \frac{\partial w}{\partial \theta} \Delta \theta = w - \frac{\partial w}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \Delta z. \end{aligned}$$

Наконец, согласно выписанным выше соотношениям имеем, опуская слагаемое, пропорциональное квадрату малой величины  $\Delta z^2$  (т. е. сохраняя только линейные

по  $\Delta z$  поправки),

$$\begin{aligned} n'w' &= n(z')w(\theta(z')) = \\ &= \left( n - \frac{\partial n}{\partial z} \Delta z \right) \left( w - \frac{\partial w}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \Delta z \right) \cong \\ &\cong nw - \frac{\partial n}{\partial z} w \Delta z - \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial w}{\partial \theta} \Delta z. \end{aligned}$$

Модифицируем теперь для наших целей формулу (см. § 12, п. 2), использованную при подсчете числа частиц, падающих в секунду на  $1 \text{ см}^2$  плоскости с перпендикулярными к ней скоростями  $v_x, v_x + dv_x$ :

$$d\nu_{v_x} = n v_x w_1(v_x) dv_x.$$

Умножим ее на  $w_1(v_y)w_1(v_z) dv_y dv_z$  (напомним, что значения компонент скоростей  $v_y$  и  $v_z$  не влияют на число частиц, падающих на плоскость, перпендикулярную оси  $x$ ) и, поменяв обозначения осей  $x$  и  $z$ , получим, что среднее число частиц, имеющих скорости в интервалах  $(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z)$  и достигающих за секунду плоскости  $z = \text{const}$  в расчете на  $1 \text{ см}^2$  ее площади, будет равно

$$d\nu_{\mathbf{v}} = v_z n' w(\theta', \mathbf{v}) d\mathbf{v},$$

где мы учли, что  $w_1(v_x)w_1(v_y)w_1(v_z) = w(\mathbf{v})$ ,  $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$ , и отметили штрихом тот слой  $z' = z - \Delta z$ , откуда эти частицы попали на уровень  $z$ . Подставляя сюда выражения для  $n'$ ,  $w'$  и величину  $\Delta z = \lambda v_z/v$ , получим

$$\begin{aligned} d\nu_{\mathbf{v}} &= v_z n w(\mathbf{v}) d\mathbf{v} - \frac{\partial n}{\partial z} \lambda \frac{v_z^2}{v} w(\mathbf{v}) d\mathbf{v} - \\ &\quad - \frac{\partial \theta}{\partial z} \lambda \frac{v_z^2}{v} \frac{\partial w(\mathbf{v})}{\partial \theta} d\mathbf{v}. \end{aligned}$$

Чтобы получить величину плотности потока числа частиц через плоскость  $z$ , характеризуемую значениями  $\theta = \theta(z)$  и  $n = n(z)$ , необходимо подсчитать баланс всех поступающих за секунду на  $1 \text{ см}^2$  частиц, т. е. проинтегрировать  $d\nu_{\mathbf{v}}$  по всем возможным значениям  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ . Имеем

$$\begin{aligned} j &= \int v_z n w(\mathbf{v}) d\mathbf{v} - \frac{\partial n}{\partial z} \int \lambda \frac{v_z^2}{v} w(\mathbf{v}) d\mathbf{v} - \\ &\quad - \frac{\partial \theta}{\partial z} \int \lambda \frac{v_z^2}{v} n \frac{\partial w(\mathbf{v})}{\partial \theta} d\mathbf{v}. \end{aligned}$$

Первое слагаемое в правой части равно нулю, так как в него входит интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_z w_1(v_z) dv_z = \overline{v_z} = 0.$$

Этот результат не является неожиданным: в отсутствие перепадов плотности и температуры, т.е. в случае  $\frac{\partial n}{\partial z} = 0$ ,  $\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$ , когда вся система в целом находится в состоянии термодинамического равновесия, средний поток частиц через любую проведенную внутри системы поверхность, включая  $z = \text{const}$ , должен быть равен нулю (полная компенсация поступающих с разных сторон частиц). В отношении второго и третьего слагаемых заметим, что под знаками интегралов в обоих случаях стоят положительные величины, являющиеся функциями только от квадратов компонент скоростей:

$$v_z^2, \quad v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}, \\ w(\mathbf{v}) = w(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2),$$

поэтому эти интегралы нулю не равны.

Далее, так как в третьем слагаемом от температуры зависит только распределение  $w(\mathbf{v})$  (величина  $\lambda v_z^2/v$  — константа по отношению к  $\theta$ ), производную по температуре можно вынести за знак интеграла:

$$\int \frac{\lambda v_z^2}{v} n \frac{\partial w(\mathbf{v})}{\partial \theta} dv = n \frac{\partial}{\partial \theta} \int \frac{\lambda v_z^2}{v} w(\mathbf{v}) dv,$$

т.е. в третьем слагаемом стоит производная по температуре от интеграла по скоростям, который стоит во втором слагаемом.

Заметим теперь, что величина оставшегося интеграла не зависит от обозначений переменных интегрирования, т.е. в интеграле

$$I = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \lambda \frac{v_z^2}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} \times \\ \times w(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) dv_x dv_y dv_z,$$

не изменив его величины, можно взаимно заменить один раз  $v_z \leftrightarrow v_x$ , а второй раз  $v_z \leftrightarrow v_y$ , затем можно сложить эти три

равных величины и, разделив сумму на 3, снова получить значение исходного интеграла. Таким образом, не меняя значения интеграла  $I$ , в нем можно сделать замену

$$v_z^2 \rightarrow \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{3} = \frac{v^2}{3}$$

и мы получим, сокращая одну степень модуля скорости,

$$I = \int \frac{\lambda v}{3} w(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{\overline{\lambda v}}{3},$$

откуда для плотности потока числа частиц следует

$$j = -\frac{\partial n}{\partial z} \overline{\left(\frac{\lambda v}{3}\right)} - \frac{\partial \theta}{\partial z} n \frac{\partial}{\partial \theta} \overline{\left(\frac{\lambda v}{3}\right)}.$$

Прежде чем заняться расчетами средних значений, напишем еще выражение для среднего потока энергии. Согласно положению в) каждая частица, приходящая в слой  $z$ , вносит в него свое значение энергии, которая в случае классического разреженного газа (почти идеального) равна его кинетической энергии  $\varepsilon = mv^2/2$ . Добавляя этот множитель под знак интеграла по скоростям во всех предыдущих формулах, мы избавим себя от необходимости повторять все приведенные выше рассуждения и можем сразу написать ответ для плотности потока энергии:

$$j_\varepsilon = -\frac{\partial n}{\partial z} \overline{\left(\frac{\lambda v}{3} \frac{mv^2}{2}\right)} - \frac{\partial \theta}{\partial z} n \frac{\partial}{\partial \theta} \overline{\left(\frac{\lambda v}{3} \frac{mv^2}{2}\right)}.$$

Теперь введем стандартные обозначения. Множитель при  $-\partial n/\partial z$  в выражении для плотности потока числа частиц  $j$  называется коэффициентом диффузии  $D$ , а выражение  $j = -\frac{\partial n}{\partial z} D$ , справедливое в случае отсутствия перепада температуры  $\partial \theta/\partial z$ , называют законом Фика (в честь немецкого физиолога Адольфа Фика, 1855). Коэффициент при  $-\partial \theta/\partial z$  в выражении для  $j$  называют коэффициентом термодиффузии  $D_\theta$ . Множитель при  $\partial \theta/\partial z$  в выражении для плотности потока энергии  $j_\varepsilon$  называют коэффициентом теплопроводности  $\kappa$ , а соотношение  $j_\varepsilon = -\frac{\partial \theta}{\partial z} \kappa$ , справедливое при  $\partial n/\partial z = 0$ ,

называют законом Фурье в честь знаменитого французского математика и физика (1822), а коэффициент при  $-\partial n/\partial z$  в выражении для  $j_\epsilon$  — коэффициентом диффузного переноса тепла  $\kappa_n$ . Таким образом, полученные нами результаты приобретают вид

$$j = -\frac{\partial n}{\partial z} D - \frac{\partial \theta}{\partial z} D_\theta,$$

$$j_\epsilon = -\frac{\partial n}{\partial z} \kappa_n - \frac{\partial \theta}{\partial z} \kappa,$$

где

$$D = \frac{\overline{\lambda v}}{3}, \quad D_\theta = n \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\overline{\lambda v}}{3} \right),$$

$$\kappa_n = \overline{\left( \frac{\lambda v}{3} \frac{mv^2}{2} \right)}, \quad \kappa = n \frac{\partial}{\partial \theta} \overline{\left( \frac{\lambda v}{3} \frac{mv^2}{2} \right)}.$$

Заметим теперь, что до сих пор мы не делали никаких конструктивных предположений относительно величины  $\lambda$ . Самое простое (что чаще всего и делается) — это положить  $\lambda = \text{const}$  (т. е. длина свободного пробега частицы не зависит от ее скорости). Тогда математическая проблема будет состоять в расчете средних по максвелловскому распределению величин  $\overline{v}$  и  $\overline{v^3}$ . Первую мы уже определили, это  $\overline{v} = \sqrt{8\theta/\pi m}$ . Для расчета  $\overline{v^3}$  необходимо воспользоваться таблицей интегралов из математического дополнения М-2 § 12, именно  $J_3(\alpha)$ , где  $\alpha = m/2\theta$  (мы учли, что распределение по модулю скорости  $v$ , которым при расчете средних от величин, зависящих от  $v$ , пользоваться удобнее, чем трехмерным распределением  $w(\mathbf{v}) = w_1(v_x)w_1(v_y)w_1(v_z)$ , зависит от  $v$  как  $w(v) \sim v^2 e^{-mv^2/2\theta}$ ). Выполняя подстановки, сокращая множители и вспоминая, что согласно § 12, М-2,

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (\theta^{1/2}) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta}},$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (\theta^{3/2}) = \frac{3}{2} \sqrt{\theta},$$

получим окончательно, сохраняя в ответах масштабную единицу  $\overline{v} = \sqrt{8\theta/\pi m}$ ,

$$D = \frac{\lambda \overline{v}}{3}, \quad D_\theta = \frac{n \lambda \overline{v}}{6\theta},$$

$$\kappa_n = \frac{2}{3} \lambda \overline{v} \theta, \quad \kappa = \lambda n \overline{v}.$$

Если мы сделаем относительно  $\lambda$  какое-либо иное предположение, то получим несколько иные ответы. Например (другой крайний случай), можно положить, что не длина свободного пробега не зависит от скорости, а время свободного пробега

$$\tau = \frac{\lambda}{v} = \text{const} \quad (\text{или} \quad \lambda = \tau v).$$

Тогда, вынося константу  $\tau$  за знак среднего и вспоминая, что  $\overline{v^2} = 3\theta/m$ , будем иметь после несложных подстановок с использованием интеграла

$$I_6(\alpha) = \frac{15 \sqrt{\pi}}{8 \alpha^{7/2}}$$

следующие результаты для коэффициентов переноса:

$$D = \tau \frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{\tau \theta}{m}, \quad D_\theta = \frac{\tau n}{m},$$

$$\kappa_n = \frac{5\tau \theta^2}{m}, \quad \kappa = \frac{10\tau n \theta}{m}.$$

Если подставить в формулы для полученных выше коэффициентов в приближении  $\lambda = \text{const}$  среднее значение длины свободного пробега  $1/\sqrt{2}n\sigma$ , а в формулы, полученные в приближении  $\tau = \text{const}$  — среднее значение времени свободного пробега  $1/\sqrt{2}n\sigma\overline{v}$ , то получатся величины, в пределах нескольких десятков процентов отличающиеся друг от друга и от экспериментальных значений этих коэффициентов. Например, для коэффициента диффузии мы получим

$$D = c \sqrt{\frac{\theta}{\pi m}} \frac{1}{n\sigma},$$

где в первом случае ( $\lambda = \text{const}$ ) численный коэффициент  $c_\lambda \cong 0,667$ , а во втором ( $\tau = \text{const}$ ) —  $c_\lambda \cong 0,785$  (в 1,18 раз больше). Если вспомним, что при самой постановке проблемы мы рассчитывали не

более чем на качественное соответствие экспериментальным данным, то полученные результаты не так уж плохи. Попытки сближения теоретических результатов с экспериментальными в рамках этой теории связаны с различными моделями зависимости  $\lambda = \lambda(v)$ . При этом возникают интегралы не только более сложные, чем использованные нами  $J(\alpha)$  и  $I(\alpha)$ , но и не берущиеся аналитическими методами (только численно).

Оставляя эти проблемы за пределами наших возможностей, заметим интересную особенность выражений для полученных выше коэффициентов: они связаны между собой простыми соотношениями, вообще не содержащими  $\lambda\bar{v}$ . Так как  $\lambda\bar{v} = 3D$ , можно записать

$$D_0 = \frac{nD}{2\theta} = \frac{\kappa}{6\theta},$$

$$\kappa = 3nD, \quad \kappa_n = 3D\theta = \frac{\kappa\theta}{n},$$

кроме того, комбинация этих величин

$$\frac{\kappa D}{\kappa_n D_0} = 3$$

оказывается равной константе. Эти соотношения в упомянутом выше качественном плане оправдываются и на опыте. Следует подчеркнуть, что в эксперименте величины  $D$ ,  $D_0$ ,  $\kappa_n$  и  $\kappa$  определяются не одновременно. Для определения каждого из них приводятся отдельные измерения, конструируются отдельные установки и т. д. И когда измеренные в разных экспериментах величины оказываются в соответствии с предсказанием теории связанными друг с другом простыми соотношениями, это уже достижение теории. И дело тут не в точном значении коэффициентов (например, читатель может самостоятельно подсчитать, что в модели  $\tau = \text{const}$  отношение  $\kappa D / \kappa_n D_0 = 2$ ), а в том, что это отношение действительно слабо зависит от температуры и плотности газа и может быть аппроксимировано некоторой соответственно подобранной эффективной численной величиной.

Ограничим наше рассмотрение явлений переноса рассмотренными выше про-

стыми примерами и сделаем в заключение несколько общих замечаний. Используемая нами схема позволяет рассматривать не только «продольные», направленные вдоль одной оси, но и «поперечные» явления переноса (например, в нашем случае — перепад температур вдоль оси  $z$ , а перепад плотности — вдоль оси  $x$ ), позволяет учесть наличие внешнего поля, действующего на частицы (в частности, электрическое поле, вызывающее электрический ток в системе заряженных частиц), и, наконец, рассматривать случаи, когда среда не неподвижна, а заключена, к примеру, между двумя параллельными плоскостями, одна из которых неподвижна, а другая движется параллельно первой с заданной скоростью (модель установки для определения коэффициента жидкого трения), или когда газ продавливается через неподвижную трубу, и т. п. При рассмотрении этих задач, включая и те, которые мы уже решили, используется исключительно равновесное распределение Максвелла, т. е. математические «трудности» связаны только с взятием интегралов, содержащих гауссовское распределение по модулю скорости  $v$ . Настоящая же кинетическая теория связана с такими процессами в системе, которые развиваются во времени. Описание этой эволюции системы возложено на функцию распределения по скоростям и координатам частицы, которая тоже зависит от времени и в общем случае с максвелловским распределением не совпадает: она приближается к распределению Максвелла—Больцмана в процессе стремления системы (в соответствии с нулевым началом термодинамики, см. § 4) к своему равновесному состоянию.

Кинетическая теория — один из сложнейших разделов теоретической физики. Говоря о трудностях ее, следует отметить два момента: во-первых, трудности, связанные с построением замкнутых уравнений для функции распределения, которые отвечали бы определенным физическим ограничениям и аппроксимациям; во-вторых, исследование и решение этих уравнений на достаточно высоком



математическом уровне. Обе проблемы неизмеримо трудны и разрешены лишь в некоторых частных случаях. Начало этим исследованиям было положено Людвигом Больцманом в его фундаментальных работах 1870–1890-х годов по кинетической теории газов, во втором десятилетии XX века были разработаны математические методы решения уравнения Больцмана, а дальнейшее продвижение кинетической теории было связано с работами 1946 года выдающегося советского математика и физика академика Н. Н. Боголюбова, сформулировавшего общие методы построения кинетических уравнений в разных приближениях для систем с различным характером взаимодействия частиц друг с другом.

Этими краткими историческими сведениями мы закончим настоящий раздел параграфа, посвященного микроскопической теории статистических систем многих тел.

## 7. Понятие «идеальный газ»

Этот термин неоднократно уже использовался нами, а сама модель идеального газа фигурировала в целом ряде расчетов. Сейчас мы остановимся на самом этом понятии и его физическом содержании.

а) В макроскопической теории идеальный газ — это термодинамическая система, уравнения состояния которой имеют вид

$$pv = \theta \quad (\text{или } pV = RT) \quad \text{и} \quad c_V = \text{const.}$$

На самом деле газов, которые бы полностью соответствовали этим уравнениям, в природе нет. Произведенные в разное время разными исследователями опыты над различными по своему химическому составу разреженными газами показали, что измеряемые величины  $p = p(\theta, v)$  и  $c_V = c_V(\theta, v)$  укладываются в написанные выше универсальные уравнения, если пренебречь небольшими поправками, индивидуальными для каждого конкретного газа. Рассматривая эти уравнения как предельный случай, когда различающимися газы друг от друга поправками

можно вообще пренебречь, мы вводим в рассмотрение универсальную гипотетическую систему, называемую идеальным газом, уравнения состояния которой позволяют достаточно просто производить расчеты реальных процессов, что мы и делали в § 8.

Идеализация реальной ситуации используется в физике достаточно широко в различных ее разделах. Приведем несколько известных примеров: материальная точка (имеет конечную массу при нулевых размерах), нерастяжимая невесомая нить (передает натяжение, собственной массы не имеет), идеально гладкая поверхность (коэффициент трения равен нулю), идеально упругое тело (удлинение пропорционально приложенной силе), абсолютно несжимаемая жидкость (объем не зависит от давления), абсолютно твердое тело и т.д. Все эти системы моделируют реальную ситуацию лишь в определенных предельных случаях. Они удобны и часто используются в расчетах, так как позволяют без особого труда и в достаточно общем виде ухватить основные особенности получаемой реальной системы (в нашем случае — газа).

б) В микроскопической теории идеальный газ — это система частиц, совершенно не взаимодействующих друг с другом,  $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = 0$ . Если движение этих материальных точек подчинено законам классической механики, то в равновесном случае теоретический расчет уравнений состояния такого газа приведет к формулам  $pv = \theta$  и  $c_V = 3/2$  (в расчете на одну частицу), полностью совпадающим с эмпирическими предельными соотношениями, приведенными в п. а). (Некоторые авторы определяют идеальный газ как систему из маленьких шариков — это неверно, так как уравнения состояния такого газа теоретически рассчитаны, и они имеют иной вид.)

Приведенное выше микроскопическое определение идеальной системы требует некоторых пояснений, так как, взятое в чистом виде, оно не содержит динамического механизма релаксации системы к равновесному состоянию, и,

следовательно, не соответствует какой-либо термодинамической системе. В связи с этим следует обратить внимание на две стороны этого вопроса:

1. При рассмотрении кинетических процессов, происходящих в системах многих частиц, учет взаимодействия частиц друг с другом совершенно необходим, так как это основной механизм, определяющий эволюцию системы и, следовательно, процесс установления в системе равновесного состояния. Этот процесс очень сложен, математическое описание его громоздко, и мы ограничимся только качественным обсуждением.

Прежде всего, процесс целесообразно представить состоящим из двух этапов: на первом, относительно коротком и длящемся порядка среднего времени свободного пробега  $\tau$ , в отдельных областях системы устанавливается по скоростям распределение, очень близкое к распределению Максвелла, характеризуемое локальными значениями температуры, плотности числа частиц, скорости смещения данного участка системы как целого и т.д.; на втором этапе начинаются процессы переноса между областями, имеющими несовпадающие значения температуры, плотности, давления и т.д. Эти процессы протекают значительно медленнее, чем происходящие в первой стадии (напомним, что для нормального воздуха  $\tau \sim 10^{-10}$  с, а процессы переноса протекают за время от секунд до часов). Обычно их описывают уравнениями гидродинамического типа, в которых фигурируют локальные значения плотности, давления, температуры, энергии и т.д., а также все коэффициенты переноса. И уже на этом «гидродинамическом» этапе система достигает своего состояния термодинамического равновесия.

Существенным моментом всего этого процесса эволюции является постепенное сокращение числа величин, необходимых для фиксации состояния системы. Если в начальный момент микроскопическое состояние задавалось, как это принято в классической механике, величинами координат и скоростей всех  $N$  частиц, то к

началу второго этапа состояние системы описывается как бы картами, на которые нанесены уровни одинаковых значений  $n$ ,  $\theta$ ,  $p$  и т.д. (только не на плоскости, как в географии, а в трехмерном объеме — поверхности равных значений  $n(t, \mathbf{r})$ ,  $\theta(t, \mathbf{r})$  и т.д.). С течением времени в результате процессов переноса происходит выравнивание локальных значений, сглаживаются их перепады, и эти уровни постоянных значений как бы раздвигаются, их становится в системе, ограниченной объемом  $V$ , все меньше. И это будет продолжаться до тех пор, пока не наступит состояние системы, которое будет характеризоваться во всех ее точках только одним значением  $\theta$ , одним значением плотности и т.д.; т.е. пока не наступит равновесное состояние системы в целом.

Примечательно, что несмотря на то, что в ходе этой эволюции взаимодействие частиц друг с другом не прекращается ни на один миг, явления переноса (соответствующие им потоки пропорциональны градиентам  $\partial n/\partial z$ ,  $\partial \theta/\partial z$  и т.д.) становятся по мере выравнивания локальных характеристик системы все менее и менее существенными, пока их роль при достижении системой равновесного состояния вообще не исчезнет вместе со всей информацией о взаимодействии частиц, которая заключена в коэффициентах  $D$ ,  $\kappa$  и т.д.

2. При рассмотрении равновесных систем взаимодействие частиц друг с другом тоже учитывается, но если при рассмотрении кинетических явлений процессы взаимодействия частиц, их столкновения являлись основным движущим фактором эволюционного процесса, то в равновесной системе учет взаимодействия частиц изменяет лишь энергетический уровень частицы. В случае же, когда среднее расстояние между частицами  $a = \sqrt[3]{V/N}$  намного превышает радиус взаимодействия частиц друг с другом  $R_0$  (см. § 3), частицы сталкиваются достаточно редко, и основной величиной, определяющей энергетическое состояние частицы, является ее кинетическая энергия  $mv^2/2$  (ее среднее значение равно  $\frac{3}{2}\theta$ ). Это обстоятельство

сразу же отражается на результатах для уравнений состояния и других термодинамических характеристик, полученных методами равновесной статистической физики: при достаточно высоких температурах и низкой плотности газа учет взаимодействия частиц друг с другом дает лишь малые поправки к основным результатам, базирующимся на учете только «свободного» движения частиц системы. Если при рассмотрении каких-либо теоретических или инженерно-практических проблем равновесной теории эти поправки не так уж и важны, то, заранее пренебрегая ими (или откладывая их учет на следующий этап исследований), мы можем значительно упростить математическую сторону исследований, если с самого начала положим равной нулю энергию взаимодействия частиц друг с другом,  $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = 0$ , т. е. будем использовать микроскопическую модель идеального газа.

Заметим в заключение, что аналогичная ситуация имеет место не только по отношению к интерпретации понятия «идеальный газ», но и для целого ряда идеализированных модельных систем, рассматриваемых методами статистической физики и разумно сопоставляемых с конкретными реально существующими физическими системами, уже не обязательно являющимися газами.

## 8. Макроскопические проявления квантовых эффектов в свойствах термодинамических систем

Еще задолго до появления квантовой механики в термодинамических системах были обнаружены явления, объяснение которых не укладывалось в рамки представлений классической физики. Первым крупным ударом по этим представлениям явилась, конечно, формула Планка (1900) для спектральной плотности равновесного электромагнитного излучения (подробнее см. § 10), появившаяся за четверть века до открытия квантовой механики и сыгравшая немаловажную роль в становлении этой науки.

Вторым из таких крупных ударов по классическим представлениям в теории тепловых явлений оказалась сформулированная в 1906 году немецким физиком Вальтером Нернстом тепловая теорема, получившая впоследствии название III начала термодинамики и окончательно сформулированная Максом Планком в 1910 году. Производя calorические измерения над термодинамическими системами, в частности, над гальваническими элементами, Нернст обнаружил, что при изотермических процессах, протекающих при низких температурах, энтропия системы практически не меняется. Это полученное на частных примерах свойство Нернст обобщил на все термодинамические системы. Планк усовершенствовал эту формулировку, положив, что энтропия системы при  $\theta = 0$  не только постоянна, но и равна нулю, т. е. для всех термодинамических систем

$$S|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

Эта формулировка впоследствии была подтверждена в рамках микроскопической теории.

Теперь рассмотрим подробнее, что означает обращение энтропии в константу при  $\theta \rightarrow 0$ . Так как изменение энтропии согласно II началу термодинамики (см. § 9) связано с тепловым эффектом,

$$\delta Q = \theta dS,$$

а теплоемкость, в частности соответствующая calorическому уравнению состояния  $C_V$ , равна

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{d\theta} \right)_V = \theta \left( \frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_V,$$

при  $\theta \rightarrow 0$  с приближением энтропии к постоянному значению производная  $\partial S / \partial \theta$  уменьшается, и в пределе мы получаем, что для всех термодинамических систем

$$C_V|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

Многочисленные опытные данные подтверждают такое поведение теплоемкости, и в настоящее время нет ни одного эксперимента, который бы поколебал

это общее следствие III начала термодинамики.

Посмотрим теперь, что дает классическая теория. Кинетическая энергия частицы (газа, жидкости или твердого тела — это в данном случае все равно) определяется соотношением  $mv^2/2 = p^2/2m$  (оно остается верным и в квантовой теории). В соответствии с распределением Максвелла средняя величина кинетической энергии частицы, находящейся в равновесной системе, равна (см. § 12, п. 2, 3)

$$\varepsilon_0 = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2}\theta.$$

Если бы мы рассматривали только идеальный газ, то эта величина соответствовала бы внутренней энергии системы в расчете на одну частицу ( $\mathcal{E}_0 = N\varepsilon_0$ ). Учет взаимодействия частиц друг с другом в газах дает небольшую поправку к этому результату, в жидкостях — уже более существенную, а в твердом теле — даже соизмеримую с энергией  $\varepsilon_0$  величину. Во всех случаях мы можем записать удельную внутреннюю энергию в виде

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon = \frac{3}{2}\theta + \Delta\varepsilon(\theta, v)$$

и соответственно удельную теплоемкость  $c_V$ , взятую в безразмерных единицах,

$$c_V = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right)_v = \frac{3}{2} + \Delta c_V(\theta, v),$$

где вторые слагаемые связаны с учетом взаимодействия частиц друг с другом (поправка на «неидеальность»). Как мы видим, теплоемкость  $c_V$  при  $\theta \rightarrow 0$  в нуль не обращается (для идеального газа  $\Delta c_V = 0$  и  $c_V = 3/2$  при любых температурах, включая  $\theta = 0$ ). Это явное противоречие с III началом термодинамики означает, что в области низких температур классическое распределение Максвелла не имеет места и должно быть заменено другими распределениями.

Открытие этих квантовых распределений произошло сразу после появления квантовой механики, т. е. во втором десятилетии XX века, и было в значительной степени подготовлено полностью

признанной к этому времени формулой Планка 1900 года (структура одного из квантовых распределений просто совпадает с формулой Планка). Распределение Максвелла оказалось высокотемпературным пределом этих квантовых распределений, а температуру  $\theta_0 = kT_0$ , выше которой оно справедливо, стали называть температурой статистического вырождения системы. Ее величина для разных систем неодинакова, она колеблется от долей градуса до тысяч градусов, так что существует целый ряд физических систем, для которых распределение Максвелла не имеет места при комнатных температурах  $T \sim 300$  К.

Теоретическое исследование вырожденных систем многих частиц составляет основное содержание большого и сложного раздела современной физики, называемого квантовой статистической механикой (или квантовой статистикой). В сферу ее деятельности входит не только выявление закона, по которому теплоемкость данной системы при  $\theta \rightarrow 0$  стремится к нулю, а также объяснение таких макроскопических проявлений квантовых эффектов, как сверхпроводимость металлов, сверхтекучесть жидкого гелия и др. Наши возможности, к сожалению, не позволяют рассматривать эти и другие интересные проблемы квантовой статистики сколь-нибудь подробно и достаточно корректно. Поэтому единственный реальный вывод настоящего раздела — это осознание ограниченности максвелловского распределения областью достаточно высоких температур. Для газов из молекул и жидкостей величина  $T_0 = \theta_0/k$  имеет порядок градуса Кельвина или даже малых его долей, так что окружающие нас газы и жидкости (исключая жидкий гелий) могут в отличие от твердых тел с полным правом считаться классическими системами.

Чтобы не ограничиваться общими декларациями, в качестве иллюстрации вышесказанного остановимся на двух физических примерах макроскопического проявления квантовых свойств термодинамических систем. Полагая это необязательным дополнительным материалом, мы

не будем использовать аппарат квантовой механики и ограничимся лишь качественным исследованием, принимая без доказательства некоторые несложные общие положения механики и квантовой механики и максимально упрощая расчетную сторону вопроса.

Рассмотрим сначала вспомогательную задачу: классическая система одномерных осцилляторов. Из механики известно, что если точечная масса  $m$  находится под действием силы  $F = -\kappa x$ , где  $x$  — отклонение точки от положения равновесия  $x = 0$ , то потенциальная энергия системы, состоящей из массы, подвешенной на «пружинке» с жесткостью  $\kappa$ , будет равна  $U(x) = \kappa x^2/2$ , а полная механическая энергия движущейся вдоль оси  $x$  массы будет иметь вид

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{\kappa x^2}{2}.$$

Если система таких одномерных гармонических осцилляторов находится в состоянии термодинамического равновесия, а сами осцилляторы не взаимодействуют друг с другом (т. е. образуют идеальную систему), то плотность вероятности обнаружить любой из них в состоянии с заданными значениями  $v_x$  и  $x$  определяется согласно § 12, п. 4 распределением Максвелла—Больцмана, которое в данном случае имеет вид произведения двух одноподобных гауссовских распределений по величинам  $v_x$  и  $x$ ,

$$\begin{aligned} w(v_x, x) &= C e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta} - \frac{\kappa x^2}{2\theta}} = \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi\theta}} e^{-\frac{mv_x^2}{2\theta}} \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi\theta}} e^{-\frac{\kappa x^2}{2\theta}}. \end{aligned}$$

Ранее мы уже рассчитывали среднюю по максвелловскому распределению кинетическую энергию частицы. Она оказалась равной  $mv_x^2/2 = \theta/2$  вне зависимости от величины массы  $m$ . Заменяя  $v_x \rightarrow x$ ,  $m \rightarrow \kappa$ , мы сразу будем иметь, что и средняя потенциальная энергия одномерного осциллятора будет равняться той же величине,  $\kappa x^2/2 = \theta/2$ , а полная средняя

энергия осциллятора будет равна

$$\bar{E} = \frac{\overline{mv_x^2}}{2} + \frac{\overline{\kappa x^2}}{2} = \theta = kT$$

при любых значениях массы  $m$  и жесткости  $\kappa$  (или круговой частоты  $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ ) осциллятора (т. е. для любого одномерного гармонического колебания).

Предположим теперь, что твердое тело — это  $N$  атомов, образующих пространственную кристаллическую решетку, которые могут совершать гармонические колебания около своих положений равновесия. Это самая простая микроскопическая модель твердого тела, о недостатках которой мы еще поговорим позже. Так как каждый атом может совершать независимые колебания в направлениях осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , мы имеем в системе всего  $3N$  колебательных степеней свободы —  $3N$  гармонических осцилляторов, средняя энергия каждого из которых не зависит ни от массы атома, ни от его собственной частоты колебаний  $\omega$  (или коэффициента  $\kappa$ ). Таким образом, для полной внутренней энергии твердого тела из  $N$  атомов мы имеем

$$E = 3N\theta = 3NkT = 3RT = 3\nu R_0 T,$$

где произведение постоянной Больцмана  $k$  на число частиц  $N$  есть газовая постоянная  $R = kN$  (см. § 8),  $R_0 = kN_0$  — универсальная газовая постоянная, а  $\nu$  — число молей,  $N = \nu N_0$ . Отсюда следует, что теплоемкость и удельная теплоемкость такого классического твердого тела равна в безразмерных единицах

$$C = \frac{\partial E}{\partial \theta} = 3N, \quad c = \frac{C}{N} = 3,$$

а рассчитанная на 1 кельвин отличается от написанной в  $k = 1,38 \times 10^{-16}$  эрг/град раз, откуда для теплоемкости и молярной теплоемкости имеем

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3R,$$

$$C_{\text{мол}} = 3R_0 \cong 6 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$



(мы учли, что  $R_0 = 8,314 \text{ Дж/град} = 1,98 \text{ кал/град} \cong 2 \text{ кал/град}$ ). Мы получили, таким образом, что молярная теплоемкость твердого тела не зависит от природы твердого тела и равна  $6 \text{ кал/град} \cdot \text{м}$ . Это утверждение называется законом Дюлонга и Пти (в честь французских физиков Пьера Дюлонга и Алексиса Пти, экспериментально установивших его еще в 1819 г.), и оно оправдывается при комнатных и выше температурах для целого ряда (но не для всех) твердых тел.

Ясно, однако, что этот закон, основанный на классическом приближении — на использовании распределения Максвелла—Больцмана, не удовлетворяет III началу термодинамики, так как при  $\theta \rightarrow 0$  теплоемкость  $C$  остается постоянной.

Выход из этого затруднения предложил известный немецкий физик Петер Дебай в 1912 г. (т. е. еще за 12 лет до появления первых работ по квантовой механике). Остановимся на идеях этого подхода и результатах, к которым он приводит. Рассмотрим более внимательно микроскопическую модель твердого тела. Мы имеем  $N$  атомов, соединенных друг с другом упругими связями (как бы пружинками). Если амплитуды колебаний невелики, то можно полагать, что удлинение  $x$  каждой из этих связей описывается законом  $F = -kx$ , соответствующим гармоническому приближению. Но атомы не колеблются независимо друг от друга, наоборот, если каким-либо способом нарушить равновесное положение одного из них, то он потянет соседей, те в свою очередь своих соседей и т. д., в результате по твердому телу пойдет волна отклонений атомов от их правильного «нейтрального» расположения по узлам кристаллической решетки. Таких волн в твердом теле может быть много, и мы можем представить тепловое движение в этой системе не как движение отдельных атомов около узлов решетки, а как сложение (суперпозицию) отдельных гармонических колебаний всего твердого тела.

Ситуация поразительно напоминает ту, с которой мы имели дело в § 10, п. 3,

когда, описывая тепловое движение в полости, заполненной электромагнитным излучением, мы говорили о волнах электромагнитного поля, сопоставляя каждой такой волне квантовую «частицу» *фотон*. Используя эту аналогию, мы можем каждой распространяющейся в твердом теле волне отклонений атомов от положений их равновесия тоже сопоставить «квази-частицу», назвав ее *фононом* (фотон — от греческого слова *photos* — свет; фонон — от слова *phone* — звук).

Сразу отметим разницу: в случае излучения каждой частоте  $\omega = 2\pi\nu$  и определенному направлению распространения соответствуют два поперечных поляризованных перпендикулярно друг к другу колебания электромагнитного поля (например, если волна распространяется вдоль оси  $z$ , и одно колебание поля  $E$  происходит по оси  $x$ , то второе, независимое от первого колебание происходит по оси  $y$ ), которые распространяются со скоростью света  $c$ ; в твердом теле помимо двух поперечных колебаний может распространяться и одно продольное колебание смещений атомов (заметим, что в газах поперечных колебаний нет, а продольные колебания газа — это обычный звук), которые распространяются со скоростями звука  $c_{\perp}$  и  $c_{\parallel}$ , не всегда совпадающими друг с другом. В дальнейшем мы будем использовать некоторую эффективную скорость звука  $\tilde{c}$ , одинаковую для всех трех волн.

Используем теперь отмеченную выше аналогию в конструктивных целях. Для спектральной плотности энергии  $\rho_{\omega}(\theta)$  (напомним, что  $\rho_{\omega}(\theta) d\omega$  — это энергия, приходящаяся на  $1 \text{ см}^3$  системы и диапазон частот  $\omega, \omega + d\omega$ ) еще в 1900 г. (т. е. за 12 лет до работы Дебая) Планком была получена формула (см. § 10, п. 3)

$$\rho_{\omega}(\theta) = \hbar\omega n_{\omega}(\theta) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1},$$

блестяще подтвержденная в эксперименте. Мы можем, развивая аналогию, воспользоваться этой формулой, чтобы написать выражение для спектральной плотности энергии в твердом теле  $\tilde{\rho}_{\omega}(\theta)$ ,



заменяв скорость света на эффективную скорость распространения упругих колебаний в твердом теле и учитывая, что на каждую частоту  $\omega$  приходится не два, а три независимых колебания,

$$\tilde{\rho}_\omega(\theta) = \frac{3}{2\pi^2 \tilde{c}^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / \theta} - 1}.$$

И вот тут необходимо отметить вторую существенную разницу между колебаниями электромагнитного поля и колебаниями твердого тела, состоящего из большого, но конечного числа частиц  $N$ . Электромагнитные волны могут быть возбуждены с любой частотой от нуля до бесконечности (с длинами волн  $\lambda = 2\pi c/\omega$  от бесконечности до нуля). В твердом теле длина волны смещений узлов решетки по своему смыслу не может быть короче расстояния между атомами  $a = \sqrt[3]{V/N}$ , т.е. частоты фононов ограничены сверху максимальной величиной, имеющей порядок

$$\omega_{\max} = \frac{2\pi \tilde{c}}{\lambda_{\min}} \sim 2\pi \tilde{c} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3}.$$

Внутреннюю энергию твердого тела, имеющего объем  $V$ , теперь можно записать как интеграл по всем допустимым частотам от нуля до  $\omega_{\max}$

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}_0 + V \int_0^{\omega_{\max}} \tilde{\rho}_\omega(\theta) d\omega = \\ &= \mathcal{E}_0 + \frac{3V}{2\pi^2 \tilde{c}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / \theta} - 1} d\omega, \end{aligned}$$

где  $\mathcal{E}_0$  — энергия твердого тела в отсутствие фононов (т.е. в невозбужденном состоянии кристалла, соответствующем случаю  $\theta = 0$ ). Если в этом интеграле мы перейдем к безразмерной переменной интегрирования  $\omega \frac{\hbar}{\theta} = x$ ,  $\omega = \frac{\theta}{\hbar} x$ ,  $d\omega = \frac{\theta}{\hbar} dx$ , то получим

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{3V}{2\pi^2 \tilde{c}^3 \hbar^3} \theta^4 \int_0^{\hbar \omega_{\max} / \theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Эта запись удобна при исследовании результата в области низких температур,

когда  $\theta \ll \hbar \omega_{\max}$ . Тогда верхний предел интеграла стремится к бесконечности, а сам интеграл превращается в число, равное  $\pi^4/15$  (мы не будем здесь пояснять, как берется этот интеграл, для нас важно только то, что это некоторое число, не зависящее от температуры). В итоге в области низких температур по сравнению с величиной  $\hbar \omega_{\max} = \theta_D$ , называемой температурой Дебая, внутренняя энергия твердого тела приобретает вид

$$\mathcal{E} \cong \mathcal{E}_0 + \frac{3V}{2\pi^2 \tilde{c}^3 \hbar^3} \frac{\pi^4}{15} \theta^4 = \mathcal{E}_0 + A\theta^4,$$

откуда для теплоемкости получаем

$$C = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} = 4A\theta^3.$$

Эта кубическая зависимость от температуры наблюдается у всех твердых тел при  $\theta \rightarrow 0$ . Величина температуры Дебая, ниже которой наблюдается  $C \sim \theta^3$ , для разных твердых тел варьируется в широких пределах: если у свинца  $\theta_D/k = T_D \sim 95$  К (т.е. комнатная температура  $\sim 300$  К — это для свинца высокая температура), для меди, алюминия, железа и др. — порядка комнатной (соответственно 343 К, 398 К, 467 К), то для углерода в модификации алмаза  $T_D \sim 1860$  К (т.е. комнатная температура для алмаза — это очень низкая температура).

В области высоких температур, таких что  $\theta \gg \theta_D = \hbar \omega_{\max}$ , удобнее исследовать первый вариант записи внутренней энергии  $\mathcal{E}$ . Так как в этом случае в области интегрирования  $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$  величина  $\hbar \omega / \theta \ll 1$ , то знаменатель подынтегральной функции можно записать как

$$\begin{aligned} e^x - 1 &= e^x - e^0 = \Delta e^x \Big|_{x=0} \cong \\ &\cong \frac{\partial}{\partial x} e^x \Big|_{x=0} x = e^x \Big|_{x=0} x = x \end{aligned}$$

(мы использовали здесь формулу для линейного приращения функции при малом изменении ее аргумента: так как

$$\frac{f(z + \Delta z) - f(z)}{\Delta z} \Big|_{\Delta z \rightarrow 0} = \frac{\partial f(z)}{\partial z},$$

можем записать

$$f(z + \Delta z) - f(z) \cong \frac{\partial f(z)}{\partial z} \Delta z,$$

и правило дифференцирования экспоненты, см. математическое приложение М-1 к § 8). Поэтому для внутренней энергии получаем в высокотемпературном пределе, вынося температуру  $\theta$  за знак интеграла,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3} \theta \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega = \mathcal{E}_0 + \frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3} \frac{\omega_{\max}^3}{3} \theta.$$

Так как при высоких температурах, когда все  $3N$  колебаний системы полностью возбуждены, результат для  $\mathcal{E}$  должен совпадать с полученным нами ранее классическим выражением  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + 3N\theta$ , мы получаем для  $\omega_{\max}$  соотношение

$$\frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3} \frac{\omega_{\max}^3}{3} = 3N,$$

откуда

$$\omega_{\max} = \sqrt[3]{6\pi^2 \frac{\bar{c}}{a}}, \quad \text{или}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi \bar{c}}{\omega_{\max}} = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} a \cong 1,6a.$$

Теплоемкость при  $\theta \gg \theta_D$ , таким образом, выходит на закон Дюлонга и Пти,  $C = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} = 3N$ . Общий вид зависимости теплоемкости твердого тела от  $\theta = kT$  по теории Дебая представлен на рис. 86.

Следует отметить, что, хотя теория Дебая носит откровенно качественный характер, экспериментальные значения теплоемкости, изученные для разных твердых тел, буквально облепляют изображенную на рис. 86 кривую, что еще

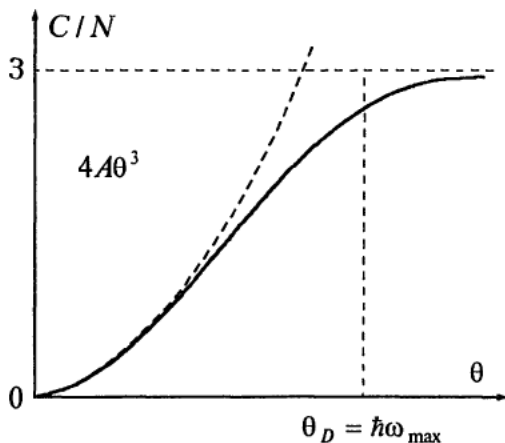


Рис. 86. График температурной зависимости теплоемкости твердого тела

раз свидетельствует о правильно угаданном в этой теории механизме теплового движения в твердом теле, позволившем в еще доквантовое время с успехом использовать аналогию с электромагнитным излучением и саму формулу Планка.

И последнее замечание, касающееся зависимости внутренней энергии твердого тела от температуры. Если записать ее в расчете на один атом твердого тела, то мы получим, вообще говоря, сложную зависимость (см. рис. 86), которая более или менее просто выглядит лишь в крайних случаях,

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_0}{N} = \begin{cases} \frac{3v}{2\pi^2 \bar{c}^3} \frac{\pi^4}{15} \theta^4 & \text{в случае } \theta \ll \hbar \omega_{\max}, \\ 3\theta & \text{в случае } \theta \gg \hbar \omega_{\max}. \end{cases}$$

Этот результат, хотя и частный, полностью закрывает и сводит на нет все попытки определить понятие температуры через взятую с некоторым коэффициентом среднюю кинетическую энергию частицы равновесной системы (к сожалению, подобные попытки все еще бытуют в популярных изданиях и учебных пособиях). Более того, само III начало, частное подтверждение которого мы продемонстрировали на примере твердого тела, делает подобный способ «определения» температуры в принципе невозможным вследствие общего требования стремления к нулю теплоемкости  $c_V$  при понижении температуры: если

$$c_V = \left. \frac{\partial \varepsilon(\theta)}{\partial \theta} \right|_{\theta \rightarrow 0} \sim \theta^\alpha,$$

где положительное значение  $\alpha > 0$  обеспечивает исчезновение  $c_V$  при  $\theta = 0$ , то внутренняя энергия

$$(\varepsilon(\theta) - \varepsilon(0))_{\theta \rightarrow 0} \sim \theta^{1+\alpha},$$

т.е. зависит от температуры не линейно, а пропорциональна более высокой ее степени.

Второй пример мы рассмотрим совсем схематично. Речь пойдет о металлах, точнее о низкотемпературном поведении

их теплоемкости, в котором помимо зависимости  $C_{\text{реш}} = 4A\theta^3$ , связанной с колебаниями кристаллической решетки, при понижении температуры отчетливо проявляется и начинает преобладать линейная зависимость  $C_{\text{эл}} = B\theta$ , которой никогда не бывает у твердых тел, являющихся диэлектриками.

Согласно современным представлениям, в металлах составляющие их атомы теряют свои валентные электроны и образуют ионную решетку, а «потерянные» электроны обобществляются и образуют внутри нее своеобразный электронный газ, который не только обеспечивает характерные для металлов свойства (электропроводность и др.), но и дает свой характерный вклад в общую теплоемкость металла.

Итак, рассмотрим газ из  $N$  электронов в объеме  $V$ . Для упрощения пренебрежем эффектами, связанными с взаимодействием электронов, тогда в «нулевом приближении» будем иметь идеальный газ электронов. Отдельно взятый электрон характеризуется массой  $m = 0,91 \cdot 10^{-27}$  г и собственным магнитным моментом  $\mu$  (как бы крошечная магнитная стрелка), измеряемом в единицах величины  $\beta = e\hbar/2mc \cong 0,9 \cdot 10^{-20}$  эрг·г/с ( $e$  — заряд электрона,  $c$  — скорость света), называемой *магнетон Бора* в честь выдающегося датского физика-теоретика начала XX века Нильса Бора. Этот маленький магнитный момент имеет замечательную особенность: по отношению к выбранному нами направлению, например оси  $z$ , он может иметь только две ориентации — вверх или вниз (как бытовой выключатель света), поэтому пишут:  $\mu = \beta\sigma$ , где  $\sigma = \pm 1$ .

Вспомним опять равновесное электромагнитное излучение. Состояние отдельного фотона характеризовалось нами двумя величинами: его импульсом  $\mathbf{p}$  (модуль импульса, как мы отмечали в § 10, п. 3, связан с энергией фотона  $E_p$  и его частотой  $\omega$  соотношениями  $p = E_p/c = \hbar\omega/c$ ) и одной из двух возможных его поляризаций. Для электрона дело обстоит аналогично: его

микроскопическое состояние фиксируется импульсом  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  и одним из двух значений  $\mu = \pm\beta$  — своеобразной поляризацией. В случае, когда внешнего магнитного поля нет, этот магнитный момент никак не проявляется, и энергия электрона в нерелятивистском случае связана только со значением его импульса стандартным соотношением  $E_p = p^2/2m = mv^2/2$ .

Далее, продолжая аналогию с электромагнитным излучением, вспомним, что энергия электромагнитных колебаний с какой-либо частотой  $\omega$  была кратна величине  $\hbar\omega$  (эта гениальная догадка Планка была подтверждена общими принципами квантовой механики через четверть века). Точно так же энергия электрона  $E_p$  не может принимать любых значений, она тоже «квантуется», пробегая дискретный ряд значений, а так как  $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ , значения компонент импульса  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  тоже не произвольны и тоже «квантуются». Мы не будем приводить здесь формулы, следующие из решения квантовомеханической задачи, отметим только, что в макроскопическом объеме  $V$  уровни значений каждой из компонент  $p_x, p_y, p_z$  очень близки друг к другу (есть даже термин «квазидискретный спектр»), но в принципе это дискретный набор значений.

По отношению к системе  $N$  электронов совершенно необходимо учесть еще одно очень важное и тоже не укладывающееся в классические представления обстоятельство.

В 1925 году выдающийся немецкий физик-теоретик Вольфганг Паули сформулировал принцип запрета (его называют принципом Паули), согласно которому в системе из  $N$  электронов (здесь  $N$  — любое больше двух) не может быть двух и более совпадающих электронных состояний (в нашем случае *свободного электронного газа* — двух состояний, характеризуемых одинаковыми значениями компонент импульса  $\mathbf{p}$  и поляризации  $\sigma$ ). Сразу отметим, что этот принцип не имеет места для электромагнитного излучения:

фотонов с одинаковой энергией  $\hbar\omega$ , направлением импульса  $\mathbf{p}$  и поляризацией может быть в системе сколько угодно. Создается своеобразная ситуация: в классической физике все частицы по отношению к «механике» равноправны, при переходе же к микромиру они разделяются на группы — в одних, таких как фотоны, системы из частиц типа гелия и др., может реализоваться любое число тождественных состояний частиц, в других, таких как электроны, протоны и др., действует принцип Паули, согласно которому каждое из возможных состояний отдельных частиц либо занято только одной из них, либо свободно. Этот принцип, который мы примем без доказательства, блестяще подтвердился в теории строения электронных оболочек атомов, в теории излучения и других задачах атомной и ядерной физики.

В нашей системе  $N$  электронов в объеме  $V$  он тоже проявляется и довольно существенно. Предположим сначала, что температура системы  $\theta = kT = 0$ . Согласно классическим представлением все частицы газа должны были бы остановиться. Но согласно принципу Паули «остановиться» могут лишь два электрона  $\mathbf{p} = 0$ ,  $\sigma = +1$  и  $\mathbf{p} = 0$ ,  $\sigma = -1$  остальные же на это занятое место уже попасть не могут и поэтому будут занимать в энергетическом смысле самые низкие из оставшихся незанятыми состояния. А так как энергия электронов зависит от суммы квадратов

компонент импульсов

$$E_p = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

то состояния с одинаковой энергией  $E_p$  будут в импульсном пространстве с осями  $(p_x, p_y, p_z)$  образовывать сферу с радиусом  $\sqrt{2mE_p}$ . Итак, если в системе два электрона с разными значениями  $\sigma$ , то их низшее состояние — это точка  $p = 0$  в импульсном пространстве. Если мы добавим в систему частиц, то они окружают это занятое состояние, оккупируя по одному возможно более низкие по энергии состояния, т.е. окружают начало координат маленькой сферой. Если еще добавить электронов, то их низшие энергетические состояния окружают предыдущую сферу занятых состояний шаровым слоем большего радиуса и т.д., пока мы не «израсходуем» все  $N$  частиц.

Таким образом, оказывается, что в системе электронов, находящейся при абсолютном нуле температуры, нет никакого покоя: все состояния, лежащие ниже определенного энергетического уровня  $\varepsilon_F$  (в импульсном пространстве — находящиеся внутри сферы с радиусом  $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$ ) заняты, а все состояния с энергией выше  $\varepsilon_F$  (в импульсном пространстве — находящиеся вне сферы радиуса  $p_F$ ) свободны (рис. 87, а). Структуру такого низшего по значению общей энергии состояния для электронного газа обнаружил и рассчитал замечательный итальянский физик-теоретик Энрико Ферми

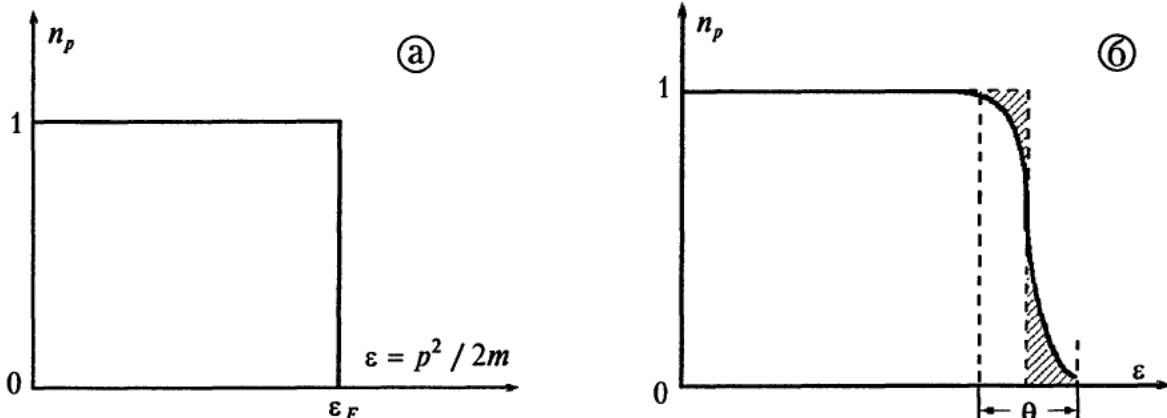


Рис. 87. а) Заполнение состояний в случае  $\theta = 0$  в электронном газе (индекс числа заполнения  $n_p$  означает набор значений  $p_x, p_y, p_z$  и числа  $\sigma = \pm 1$ ); б) температурное размытие ступеньки Ферми в случае  $\theta \ll \varepsilon_F$

в 1925 году. Поэтому граничную энергию  $\varepsilon_F$  называют *энергией Ферми*, граничный импульс  $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$  — *импульсом Ферми*, заполненную электронными состояниями (по одному в каждом состоянии) сферу в импульсном пространстве радиуса  $p_F$  называют *сферой Ферми*, приведенный на рис. 87 график заполнения этими состояниями сферы Ферми при  $\theta = 0$  называют *ступенькой Ферми* и т. д. Мы не будем производить расчета этой величины, так как это потребует дополнительного привлечения сведений из квантовой механики. Приведем только ответ и численное значение для граничной энергии. Для металлов типа Cu, Fe, Al и др., для которых плотность электронного газа  $n = N/V$  достаточно высока, эта величина, равная теоретически

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{v} \right)^{2/3},$$

выраженная в кельвинах, т. е.  $\varepsilon_F/k$ , оказывается порядка  $10^5 - 10^6$  К. С классической точки зрения этот квантовый эффект, обязанный исключительно действию принципа Паули, совершенно необъясним и необычен: в электронном газе при абсолютном нуле  $\theta = 0$  электроны, состояния которых находятся вблизи края ступеньки Ферми, с классической точки зрения «нагреты» до  $10^5 - 10^6$  К.

В конечном счете нас интересует не сама структура состояния электронного газа при  $\theta = 0$ , а то, как эта структура проявляется на термодинамическом уровне, в частности, как это отражается на его теплоемкости  $C_{эл}$ .

Так как величина  $\varepsilon_F$  очень велика по сравнению даже с комнатными температурами  $\theta/k \sim 300$  К, нам достаточно ограничиться случаем «низких» температур  $\theta/\varepsilon_F \ll 1$ . В этом случае тепловое движение в системе может охватить только те частицы, состояния которых находятся вблизи границы Ферми в среднем (в энергетическом выражении) не глубже, чем на величину  $\theta$ . С классической точки зрения ситуация достаточно своеобразна: некоторая доля частиц, приобретая дополнительную энергию порядка величи-

ны  $\theta$ , покидает заполненную сферу Ферми, переходя на незанятые вне ее места, и образует как бы «газ» возбужденных тепловым движением частиц, а внутри сферы Ферми образуется при этом «газ» вакантных незаполненных мест (которые физики образно называют «дырками»). Число этих возбужденных частиц и дырок, создающих температурное состояние системы, пропорционально заштрихованной на рис. 87, б площади, а она пропорциональна «основанию» кривого двойного треугольника, равного  $\theta$ , умноженному на его «высоту», равную единице, т. е.  $\Delta N_{\text{возб}} \cong a\theta$ . Изменение энергии частицы, связанное с ее переходом из заполненной сферы Ферми наружу, тоже в среднем пропорционально  $\theta$ ,  $\Delta E_p \cong b\theta$ , и мы получаем, что изменение внутренней энергии, связанное с повышением температуры газа от значения  $\theta = 0$  до  $\theta \neq 0$  в случае  $\theta \ll \varepsilon_F$  будет равно

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E} - \mathcal{E}_0 \cong a\theta \cdot b\theta = A\theta^2.$$

Коэффициент  $A$  при  $\theta^2$  теоретически, конечно, рассчитывается, но нас интересует лишь качественная сторона вопроса. Из последней формулы следует, что теплоемкость электронного газа при низких температурах пропорциональна первой степени температуры

$$C_V = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \theta} = 2A\theta = 2AkT.$$

Теоретический расчет коэффициента при  $\theta$  дает величину  $N\pi^2/2\varepsilon_F$ , а общий вид зависимости удельной теплоемкости электронного газа от температуры в пределах, превосходящих  $\varepsilon_F$ , изображен на рис. 88 (при  $\theta \gg \varepsilon_F$  эта величина приближается

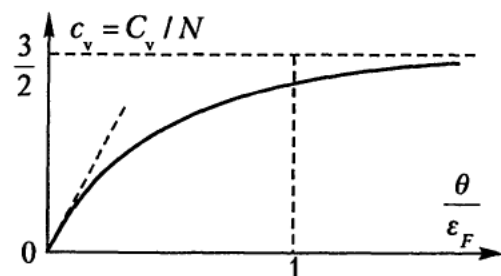


Рис. 88. Зависимость удельной теплоемкости электронного газа от температуры

к своему классическому постоянному значению  $C_{\text{кл}}$ ).

Отметим в заключение своеобразие уравнения состояния идеального газа электронов в области низких температур. В § 12, п. 2 мы установили, что для идеального газа нерелятивистских частиц величина  $pv$ , где  $v = V/N$ , связана с удельной внутренней энергией  $\varepsilon = \mathcal{E}/N$  соотношением  $pv = \frac{2}{3}\varepsilon$ . В случае  $\theta \ll \varepsilon_F$  (т. е. при обычных комнатных температурах) для электронного газа  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \tilde{a}\theta^2$ , где  $\varepsilon_0$  — средняя кинетическая энергия электронов, заполняющих при  $\theta = 0$  сферу Ферми (точный расчет этой величины

дает  $\varepsilon_0 = \frac{3}{5}\varepsilon_F$ ). Опуская малую температурную поправку, т. е. в пределе  $\theta \rightarrow 0$  для «нулевой» изотермы получаем

$$pv = \frac{2}{3}\varepsilon_0 = \text{const},$$

где, как мы отмечали ранее, величина правой части имеет порядок  $\varepsilon_0/k \sim 10^5 \text{ К}$ . Таким образом, с «классической» точки зрения (с точки зрения уравнения состояния идеального классического газа  $pv = \theta$ ) это очень «высоко лежащая» изотерма, сдвиг которой при «включении» температуры (в пределах комнатных  $T \sim 300 \text{ К}$ ) может быть отнесен уже к малым поправкам.



Данный параграф имеет явно дополнительный характер, так как он посвящен вопросам, тематика которых обычно не включается в программы школьных курсов, но в силу их научной значимости как правило отражаются в той или иной степени в общих курсах физики для естественных факультетов. При обсуждении этих дополнительных тем, круг которых, к сожалению существенно ограничен вследствие сложности многих проблем статистической физики, требующих привлечения мощного математического аппарата, автор постарался сколь это оказалось возможным упростить формальную математическую сторону изложения, чтобы сделать доступным понимание физических особенностей явлений возможно более широкому кругу читателей.

С этим связан и несколько обзорный характер предлагаемого материала.

### 1. Проблема замкнутости математического аппарата квазистатической термодинамики. III начало термодинамики

Полученное в § 10, п. 4 основное следствие II начала, которые мы запишем здесь по отношению к удельным величинам  $\varepsilon = \mathcal{E}/N$ ,  $v = V/N$  и т. д.,

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (*)$$

позволило не только записать дифференциальное выражение II начала

$$\frac{1}{N} \delta Q = T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad (II*)$$

(здесь  $s = S/N$ ,  $c_v = C_v/N$ ) в таком виде, когда тепловой эффект  $\delta Q$  при изменении параметров состояния  $T$  и  $v$

на бесконечно малые величины целиком определяется с помощью задающих систему уравнений состояния  $p = p(T, v)$  и  $c_v(T, v)$ , но и получить общие уравнения для расчета всех термодинамических характеристик системы. Прежде всего, для удельной внутренней энергии системы в соответствии с определением теплоемкости  $c_v$  и формулой (\*) имеем два уравнения в частных производных (см. математическое дополнение в § 8, п. 2)

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_v = c_v \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \end{cases}$$

(см. для сравнения § 8, п. 3), определяющих удельную внутреннюю энергию  $\varepsilon$  с точностью до величины  $\varepsilon_0$ , не зависящей от  $T$  и  $v$ ,  $\varepsilon = \varepsilon(T, v) + \varepsilon_0$  (а саму внутреннюю энергию  $\mathcal{E}$  — с точностью до аддитивной постоянной  $\mathcal{E}_0 = N\varepsilon_0$ ). Ситуация с выбором константы  $\mathcal{E}_0$  для термодинамики не является новой, она существует и в механике и решается на основе договоренности об уровне начала отсчета энергии системы, который достаточно произволен. Несколько иная ситуация с уравнениями для энтропии. Сравнивая почленно форму (II\*) (см. § 10, п. 4) с общим выражением для дифференциала функции двух переменных

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv,$$

получаем опять два уравнения в частных производных

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} c_v \\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \end{cases}$$

где, как и в уравнениях для внутренней энергии  $\epsilon$  правые части целиком определяются заданными уравнениями состояния, а само решение определяется с точностью до энтропийной константы  $s = s(T, v) + s_0$  (а сама энтропия — с точностью до аддитивной, пропорциональной числу частиц  $N$  константы  $S_0 = Ns_0$ ). Однако, ни I начало, ни II начало термодинамики не дают никаких рекомендаций относительно выбора «начала отсчета» энтропии. В тех задачах, для решения которых достаточно знать лишь изменение энтропии  $\Delta S = S_2 - S_1$  при условии сохранения числа частиц,  $N_2 = N_1$ , или только ее производные по  $T$  и  $v$ , выбор этой константы  $S_0$  не играет роли. Однако для полного определения энтропии это все же необходимо сделать (эта проблема особенно актуальна при рассмотрении таких процессов, когда в системе изменяется число частиц, происходят химические реакции и т.д.), закрыв тем самым проблему замкнутости математического аппарата квазистатической термодинамики.

В 1906 г. немецкий физик Вальтер Нерист, изучая термодинамические свойства гальванических элементов, заметил, что чем ниже температура изотермического процесса  $T = \text{const}$ , тем ближе он к адиабатическому  $S = \text{const}$  (т.е. в пределе  $T \rightarrow 0$  нулевая изотерма полностью совпадает с «нулевой» адиабатой  $S^{(0)} = \text{const}$ ). Обобщение этого утверждения на все термодинамические системы получило название тепловой теоремы Нернста. Обратим еще раз внимание на то, что, как и в случае с теоремой Карно, это не теорема, а аксиоматическое утверждение, принимаемое без доказательства, которое поэтому и называют III началом термодинамики. В 1910 г. Макс Планк предложил более удобную, но и более жесткую формулировку III начала, положив предельное при  $T \rightarrow 0$  значение энтропии  $S^{(0)}$  нулю. При этом III начало приобрело форму граничного условия при  $T = 0$  к системе дифференциальных уравнений для энтропии, исключив какой-либо произвол в выборе константы

интегрирования  $S_0$ : оно требовало, чтобы при выключении температуры  $T \rightarrow 0$  энтропия системы также бы стремилась к нулю,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = 0.$$

Отметим два самых известных прямых следствия III начала. Первое из них — это утверждение о принципиальной недостижимости абсолютного нуля температуры. Так как заготовленного заранее термостата с нулевой абсолютной температурой у нас нет, то речь идет прежде всего о приготовлении такой системы. Проще всего это сделать, если заставить систему совершать работу за счет запаса ее внутренней энергии. Если при этом еще не будет подвода тепла извне, т.е.  $\delta Q = 0$ , то этот процесс будет наиболее эффективным. Предположим теперь, что в этих явно идеализированных условиях нам удалось спуститься из исходного состояния 1 (см. рис. 89) по адиабате  $S_1 = \text{const}$  до состояния 2, лежащего на изотерме  $T = 0$ . Но согласно III началу изотерма  $T = 0$  совпадает с нулевой адиабатой  $S^{(0)} = \text{const}$ , и наше предположение достижимости нуля температуры будет означать, что адиабата  $S = S_1$ , или имеет общую точку с адиабатой  $S^{(0)}$ , как это изображено на рисунке, что запрещается уже II началом (требование однозначности энтропии как функции термодинамического состояния запрещает адиабатам  $S = S_2$ ,  $S = S_1$ ,  $S = S^{(0)}$  пересекаться друг с другом), или произвольная начальная адиабата  $S = S_1$

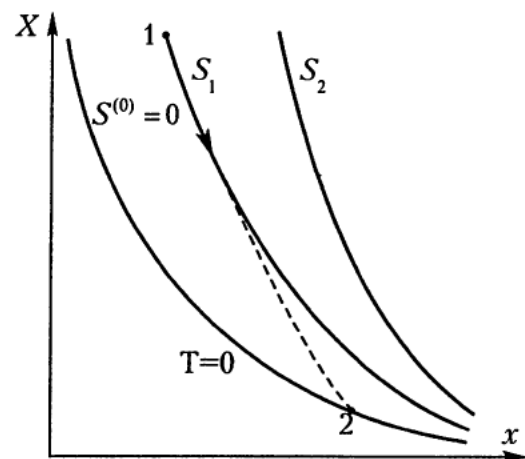


Рис. 89. К доказательству недостижимости абсолютного нуля температуры

была с самого начала тоже нулевой, что невозможно, т.к. мы имели бы тогда всюду  $S(T, x) = S^{(0)}$ , что противоречит существованию неадиабатических процессов, для которых  $\delta Q = T dS \neq 0$ . Таким образом, предположение о достижимости нулевой изотермы  $T = 0$ , т.е. о существовании точки пересечения 2 при самом выгодном варианте процесса  $\delta Q = 0$  отпадает ввиду его несовместимости с III и II началами термодинамики.

Второе следствие касается специфического поведения термодинамических величин в области низких температур (формально при  $T \rightarrow 0$ ). Остановимся только на одном примере. Предположим, что теплоемкость  $c_V(T, v)$ , положительная и конечная, при  $T \rightarrow 0$  стремится к некоторой ненулевой величине  $c_0$ , т.е. имеет, к примеру, вид

$$c_V(T, v) = c_0(v) + a(v)T^\alpha + \dots \quad (\alpha > 0)$$

Тогда, учитывая, что согласно формуле (II\*)  $ds|_{v=\text{const}} = c_V(T, v) dT/T$ , получим, используя математическое дополнение § 8, п. 2

$$\begin{aligned} ds &= c_0 \frac{dT}{T} + aT^{\alpha-1} dT + \dots = \\ &= c_0 d(\ln T) + \frac{a}{\alpha} (T^\alpha) + \dots \end{aligned}$$

Проинтегрировав это соотношение по температуре от точки  $T = 0$  (при этом согласно III началу  $s|_{T=0} = 0$ ) до некоторого значения  $T > 0$ , получим

$$s(T, v) = c_0(v)(\ln T - \ln 0) + \frac{a(v)}{\alpha} T^\alpha + \dots$$

Первое слагаемое в этом результате включает логарифм температуры  $T$ , деленной на нуль, т.е.  $\ln \frac{T}{0} = \ln(\infty)$  — откровенную математическую бесконечность. Так как энтропия согласно смыслу II начала — это однозначная функция термодинамического состояния, имеющая определенное значение для любого состояния системы (а не просто всюду бесконечность), то коэффициент при этом формальной конструкции  $\ln(T/0)$  должен равняться нулю, т.е.  $c_0(v) = 0$ . Это означает, что температурное поведение теплоемкости  $c_V$  и энтропии  $s$  в области

$T \rightarrow 0$  имеет одинаковый характер убывания к нулю:

$$\begin{aligned} c_V(T, v) &= a(v)T^\alpha + \dots; \\ s(T, v) &= \frac{a(v)}{\alpha} T^\alpha + \dots \end{aligned}$$

При обсуждении низкотемпературного поведения теплоемкости  $c_V$  в § 12, п. 8 мы уже отмечали, что обязательное с точки зрения III и II начал термодинамики ее свойство  $c_V \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ , которое четко фиксируется на экспериментах, совершенно не укладывается в микроскопические представления о классическом характере движения частиц системы.

## 2. Эффект Джоуля—Томсона

В 1853–54 гг. английские ученые Джеймс Джоуль и Вильям Томсон при наблюдении газа, медленно протекающего по трубе, перегороденной пористой перегородкой, наблюдали странное на первый взгляд явление: поступающий в трубу под избыточным давлением в 1 ат воздух, пройдя через пористую перегородку, охлаждался на  $0,25^\circ\text{C}$  (для углекислого газа этот эффект оказался более значительным — газ охлаждался на  $1,25^\circ\text{C}$ , а водород — наоборот, нагревался на  $0,02^\circ\text{C}$ ). Опыты проводились в обычных лабораторных условиях при комнатной температуре.

Схема реализации этого эксперимента представлены на рис. 90. Через цилиндрическую трубу с теплопроводящими стенками с поперечным сечением  $S$ , которая разделена на две части (условно 1 и 2) пористой перегородкой (вместо нее может быть использовано сужение канала, сопло или отдельный капилляр) медленно (так что потерями на трение газа в этом процессе, а также изменением его общей кинетической энергии можно пренебречь) просачивается газ в направлении  $1 \rightarrow 2$ . Давление  $p$ , температура  $T$ , удельный объем  $v$  (объем, приходящийся в среднем на одну частицу), а также удельная внутренняя энергия  $\varepsilon = \varepsilon/N = \varepsilon(T, v)$  и другие характеристики газа до и после перегородки имеют

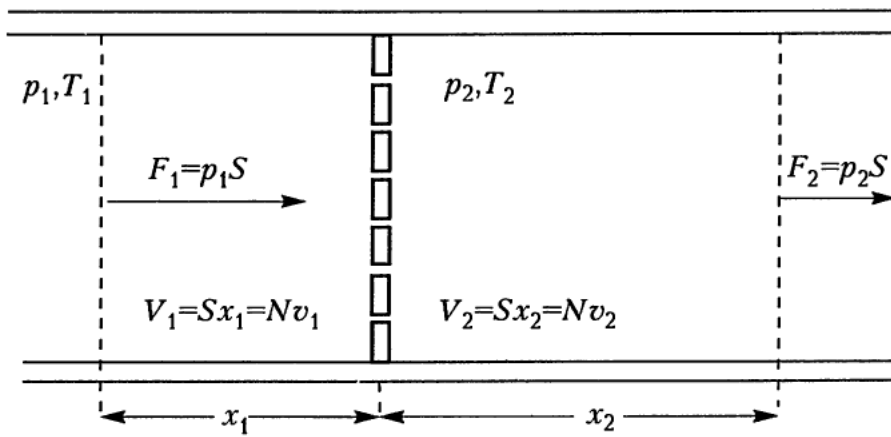


Рис. 90. Схема реализации процесса дросселирования газа

разные значения. Для того чтобы продать порцию газа из  $N$  частиц, занимающую объем  $V_1 = Sx_1 = Nv_1$ , внешние силы, поддерживающие на входе в трубу давление  $p_1$  ( $p_1 > p_2$ ), совершают работу

$$W_{\text{внеш}} = -W_1 = F_1 \cdot x_1 = p_1 Sx_1 = p_1 V_1 = Np_1 v_1.$$

Проходя через перегородку и попадая в область с меньшим давлением  $p_2$ , эта же порция газа сама совершает положительную работу по отодвиганию прошедшего до нее газа, равную

$$W_2 = F_2 x_2 = p_2 Sx_2 = p_2 V_2 = Np_2 v_2.$$

Согласно закону сохранения энергии (I началу термодинамики, см. § 7) сумма изменения внутренней энергии рассматриваемой порции газа  $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = N(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$  и совершенной этим газом работы  $\Delta W$  равна подведенному к газу количеству тепла  $\Delta Q = \Delta \mathcal{E} + \Delta W$ . Но в наших условиях адиабатической изоляции трубы тепло к ней не подводится, т. е.  $\Delta Q = 0$ , и для каждой проходящей через перегородку порции газа мы получаем

$$\Delta Q = N(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + Np_2 v_2 - Np_1 v_1 = N(\varepsilon_2 + p_2 v_2 - \varepsilon_1 - p_1 v_1) = 0,$$

т. е. величина  $h = \varepsilon + pv$  сохраняет свое значение:

$$h_1 = h_2 \text{ или } \Delta h = h(p_2, T_2) - h(p_1, T_1) = 0.$$

Так как эта величина  $h$  является удельным значением часто используемой в тер-

модинамике функции  $H = \mathcal{E} + pV = Nh$ , называемой *энтальпией*, то процесс Джоуля—Томсона часто называют *изоэнтальпическим расширением* газа.

Если уравнения состояния газа заданы, то величина удельной внутренней энергии (а следовательно, и энтальпии  $h$ ) может быть рассчитана стандартными методами термодинамики (см. пример такого расчета для газа Ван-дер-Ваальса в п. 7, § 10). Поэтому, составляя уравнения сохранения энтальпии  $h(p + \Delta p, T + \Delta T) = h(p, T)$ , можно по заданному перепаду давления  $\Delta p = p_1 - p_2 > 0$  определить возникающий при дросселировании перепад температуры  $\Delta T = T_1 - T_2$ . Если температура выходящего газа ниже исходной,  $\Delta T < 0$ , то эффект Джоуля—Томсона называют *положительным*, если происходит нагревание газа,  $\Delta T > 0$  — то *отрицательным*.

Легко проверить, что для идеального газа  $pv = kT$ ,  $c_V = \text{const}$ , эффект Джоуля—Томсона вообще отсутствует: так как удельная внутренняя энергия такого газа (см. § 8, п. 3) равна  $\varepsilon = c_V T + \varepsilon_0$ , то удельная энтальпия  $h = (c_V + k)T + \varepsilon_0 = c_p T + \varepsilon$  зависит только от температуры, и условие  $h_1 = h_2$  автоматически означает  $T_2 = T_1$  (т. е. всегда  $\Delta T = 0$ ). Поэтому одна из задач экспериментов Джоуля и Томсона состояла в том, чтобы выявить влияние именно межмолекулярных сил взаимодействия частиц газа (не учитываемых в модели идеального газа) на его термодинамические свойства. С молекулярной точки зрения объяснение

явления учитывает не только макроскопические эффекты, именно, что в процессе дросселирования над газом совершается работа  $-W_1$  и он совершает работу  $W_2$ , но и то, что при изменении среднего расстояния между частицами  $a = \sqrt[3]{v}$  ( $a_2 > a_1$ ) изменяется соотношение вкладов во внутреннюю энергию  $\varepsilon$ , определяющих среднюю величину энергии взаимодействия частиц друг с другом и среднюю их кинетическую энергию (которая в классическом случае, т. е. для некантовых газов, прямо пропорциональна температуре газа). Именно игра сил отталкивания и сил притяжения частиц друг к другу в сочетании с внешними условиями и определяет знак перепада температуры  $\Delta T$ . Если перепады давления и температуры малы, то для математического описания эффекта (называемого в этом случае «дифференциальным») достаточно знать лишь производные энтальпии  $h$  по давлению и температуре,

$$\Delta h = \frac{\partial h(p, T)}{\partial p} \Delta p + \frac{\partial h(p, T)}{\partial T} \Delta T = 0 \quad \text{и}$$

$$\Delta T = - \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T / \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \cdot \Delta p.$$

Может оказаться, что при определенных значениях  $p$  и  $T$  эффект отсутствует, т. е. при  $\Delta p > 0$  перепада температуры не возникает,  $\Delta T = 0$ . Это соответствует случаю, когда  $\partial h(p, T) / \partial p = 0$ . Кривая  $T = T(p)$ , описываемая этим уравнением, называется кривой инверсии: для данного газа она разделяет на плоскости  $(T-p)$  области с положительным и отрицательным эффектом Джоуля—Томсона (см. рис. 91).

Приведем в качестве примера соответствующий расчет для газа Ван-дер-Ваальса. Так как согласно § 10, п. 7

$$p = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}; \quad \varepsilon = c_v T - \frac{a}{v} + \varepsilon_0,$$

то в переменных  $(v, T)$  удельная энтальпия запишется как

$$h(v, T) = \varepsilon + pv = c_v T - 2\frac{a}{v} + \frac{kT}{1-b/v} + \varepsilon_0.$$

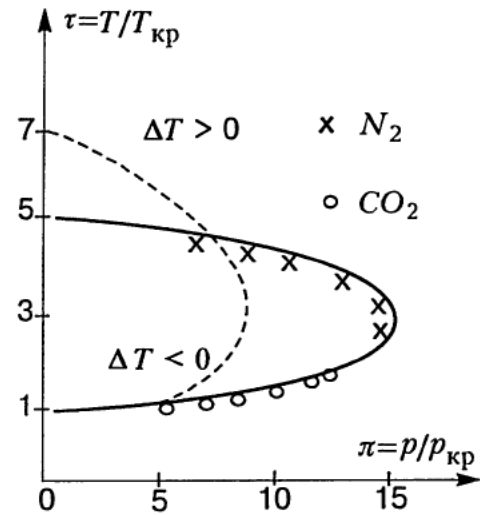


Рис. 91. Кривые инверсии в безразмерных переменных для уравнений Ван-дер-Ваальса (пунктирная линия) и Дитеричи (сплошная линия)

Уравнение кривой инверсии

$$\left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial h(v, T)}{\partial v} \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 0$$

будет выглядеть как  $\partial h(v, T) \partial v = 0$  (т. к.  $(\partial v / \partial p)_T \neq 0$ ), что дает сразу

$$v = b \left( 1 - \sqrt{\frac{kTb}{2a}} \right)^{-1}.$$

Подставляя это значение удельного объема в уравнение Ван-дер-Ваальса, получаем уравнение кривой инверсии в  $(p-T)$  переменных (и в приведенных переменных  $\pi = p/p_{кр}, \tau = T/T_{кр}$ )

$$p = \sqrt{\frac{8akT}{b^3}} - \frac{3kT}{2b} - \frac{a}{b^2};$$

$$\pi = 24\sqrt{2\tau} - 12\tau - 27.$$

График этой кривой приведен на рис. 91 пунктирной линией. Следует, однако, заметить, что кривая инверсии, полученная на основе уравнения состояния Дитеричи

$$p(v-b) = \theta e^{-\frac{a}{v\theta}}$$

( $\theta = kT$ , параметр  $\alpha \cong 1,27$ ) значительно лучше соответствует экспериментальным данным, чем кривая инверсии газа Ван-дер-Ваальса, что свидетельствует о более реалистичном учете в нем комбинации сил притяжения и отталкивания, характеризующихся в макроскопическом уравнении

состояния константами  $a$  и  $b$ . Расчет этого варианта аналогичен предыдущему, поэтому, предоставляя читателю выполнить его самостоятельно, приведем только ответ для кривой инверсии газа Дитеричи сразу в переменных  $\pi = p/p_{кр}$  и  $\tau = T/T_{кр}$ :

$$\pi = \tau^{1-\alpha} (4(\alpha+1) - \tau^\alpha) \exp \left\{ \frac{2\alpha+3}{\alpha+1} - \frac{4}{\tau^\alpha} \right\}.$$

Максимальное значение температуры инверсии, имеющее (кроме водорода и гелия), как это видно из приведенного графика температуры инверсии, порядок пяти критических температур, определяет те исходные условия, при которых реализуется положительный дифференциальный эффект Джоуля—Томсона: для углекислого газа — это 1500 К, для азота — 620 К (выше комнатной температуры), а для водорода и гелия — соответственно 202 К и 50 К (т. е. ниже комнатной температуры). Эффект Джоуля—Томсона (уже «интегральный», когда перепады давления измеряются сотнями атмосфер, а перепады температуры — десятками градусов) широко используется в криогенной технике при создании однокаскадных и многокаскадных (часто использующих разные принципы работы) стационарно действующих промышленных установок по получению больших количеств сжиженных газов.

Следует особо отметить, что описанный выше процесс дросселирования, несмотря на то, что он в рассматриваемой упрощенной схеме протекал медленно и как бы квазистатически, не является обратимым: при перепаде давления  $p_1 > p_2$  в системе нет никаких сил, которые заставили бы процесс протекать в направлении  $2 \rightarrow 1$ .

Если же вместо пористой перегородки в трубу поставить такое устройство, проходя через которое газ, расширяясь, совершал бы положительную работу (например, вращал бы колесо турбины, как на рис. 92), то реализовался бы процесс адиабатического расширения газа, который был бы обратимым: вращая внешними силами колесо турбины в обратном

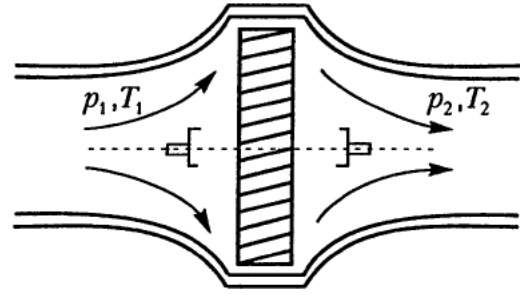


Рис. 92. Схема установки с изоэнтروпическим перетеканием газа

направлении, т. е. превратив ее в насос, можно реализовать процесс  $2 \rightarrow 1$  (при сохранении условия  $p_1 > p_2$ ). Эффект охлаждения при таком адиабатическом (изоэнтропическом) расширении газа связан с тем, что он совершает работу за счет уменьшения его внутренней энергии. Этот эффект (в отличие от изоэнтальпического расширения) наблюдается при любых исходных параметрах и для любого газа, включая идеальный, как следствие монотонной зависимости удельной внутренней энергии  $\epsilon$  от температуры (напомним, в частности, что производная  $(\partial\epsilon/\partial T)_v = c_v > 0$ ). В последнем случае, используя полученное в § 8, п. 5 уравнение адиабаты идеального газа  $pv^\gamma = \text{const}$  и исключая из него объем  $v = kT/p$ , получим уравнение адиабатического процесса в  $(p-T)$  переменных,  $T^\gamma/p^{\gamma-1} = \text{const}$  ( $\gamma > 1$ ,  $\gamma - 1 > 0$ ), откуда следует, что температура  $T$  является монотонно возрастающей функцией давления  $p$ . Поэтому всегда при  $p_1 > p_2$  ( $\Delta p > 0$ ) получается  $T_1 > T_2$  (т. е.  $\Delta T < 0$ ). Для других моделей газа, например, газа Ван-дер-Ваальса и т. д., расчет уравнения адиабаты в  $(p-T)$  переменных несколько сложнее, но общий вывод, сделанный выше на основе модели идеального газа, остается в силе как основная часть, определяющая общий масштаб эффекта охлаждения газа при его изоэнтропическом расширении.

Несмотря на то, что в теоретическом плане эффект охлаждения газа при его адиабатическом обратимом расширении превосходит результат, получаемый при его дросселировании, практическая реализация его встречается с целым рядом



технических трудностей, что дает явное преимущество относительно несложным установкам, работающим на эффекте Джоуля—Томсона.

### 3. Физика низких температур (некоторые проблемы)

Говоря о низких температурах, необходимо сразу отметить, что само это понятие, не связанное жестко с каким-либо температурным масштабом, достаточно условно, оно менялось вместе с развитием криогенной технологии по мере совершенствования экспериментальной техники, возникновения новых идей и достижения все более и более низких температур. В конце прошлого века под низкими температурами понимали температуры ниже 100 градусов шкалы Кельвина, и это связывалось с использованием в физических экспериментах сжиженных газов, кислорода, азота и т. д. В начале XX в. — это температуры ниже 10 градусов абсолютной шкалы; с первой четверти XX в. температура порядка 10 К считалась уже не рекордной, а рабочей, под низкими температурами понимались температуры ниже одного градуса Кельвина.

Следует сразу заметить, что согласно законам термодинамики (в частности, следствию из ее III начала, см. Дополнение 1) абсолютный нуль температуры (т. е.  $-273,15^\circ\text{C}$ ) в принципе недостижим. В связи с этим становится понятным те возрастающие трудности и те экспериментальные ухищрения, которые связаны с получением, удержанием и использованием сверхнизких абсолютных температур.

Остановимся кратко на некоторых исторических моментах развития физики низких температур. Впервые сжижение газа было осуществлено Майклом Фарадеем 150 лет назад. Постепенно подобные работы стали проводиться в других лабораториях, и в 1883 г. с получением сжиженных кислорода и азота был преодолен барьер в  $100^\circ$  по шкале Кельвина. Температура кипения кислорода при нормальном давлении (1 ат) составляет

90,2 К, и эта температура поддерживается в открытом сосуде Дьюара (сосуд с двойными стенками, из пространства между которыми откачен газ), в котором находится жидкий кислород, или в какой-либо рабочей камере до тех пор, пока не выкипит весь кислород. Использование жидкого кислорода в экспериментах не очень удобно: он слишком химически активен. Этого недостатка нет у жидкого азота. Его температура кипения 77,4 К. Искусственно откачивая его пары, можно ускорить процесс его испарения и отбирать большее количество скрытой теплоты испарения, чем это требуется для поддержания его постоянной температуры 77,4 К. Регулируя скорость откачки паров азота, можно плавно понижать его температуру ниже указанного значения. Однако при температуре  $T_{пл} = 63,3\text{K}$  он затвердевает, и в качестве хладоагента, в который погружается исследуемая система, становится уже непригодным. Жидкий азот, а также воздух (смесь азота и кислорода), широко используется не только в физических и химических лабораториях, но и в производстве и даже в медицине. Его производят достаточно много и он не дорог (немецкие фирмы отпускают его по 0,5 марок (порядка 1,7 наших новых рублей) за литр).

Следующий этап — жидкий водород, который удалось получить (и твердый тоже) в 1898 г., достигнув уровня его температуры кипения 20,4 К. Откачивая его пары, можно опуститься еще ниже до его температуры затвердевания 14,06 К (т. е. всего лишь на 6 градусов). Так как водород  $\text{H}_2$  является из всех известных самым легким газом, то проблема получения еще более низких температур стала представляться тупиковой.

Однако эта сложная ситуация была разрешена на основе использования в криогенной технике гелия — одноатомного инертного газа  $\text{He}^4$ , существование которого было открыто еще в 1868 году на основе анализа специфических линий поглощения в спектре солнечного света. На Земле его относительно мало, он дорог, но к началу XX в. его научились

добывать и накапливать, чтобы использовать в научных экспериментах. И вот, датский физик Хейке Камерлинг-Оннес в созданной им лаборатории на базе Лейденского университета в 1908 г. получает жидкий  $\text{He}^4$ , который кипит при 4,2 К, и тем открыл градусный диапазон физики низких температур. Так как жидкий гелий в силу своих специфических квантовых свойств остается жидким (если давление в сосуде меньше 26 ат) вплоть до абсолютного нуля температуры, то работы Камерлинг-Оннеса, которые он вел в своей лаборатории более 20 лет, означали новый и наиболее плодотворный этап развития физики низких температур (отцом которой многие считают именно Камерлинг-Оннеса).

Остановимся кратко на основных идеях тех экспериментальных установок, которые создают охлаждающий эффект, необходимый для проведения какого-либо задуманного исследования (в технике низких температур используется даже термин «хладопроизводство» — количество калорий или джоулей, отбираемое такой установкой от исследуемого объекта за единицу времени или за цикл). Самая простая из этих идей состоит в том, что тепловую машину, работающую, например, на газе, заставляют работать по обращенному циклу (см. § 8, п. 8), отбирая тепло от «холодильника» и отдавая его «нагревателю» — окружающей среде (как в распространенных теперь кондиционерах). Целый ряд подобных тепловых насосов конструируется таким образом, что в них происходит изменение агрегатного состояния рабочего тела, жидкость переходит в газообразное состояние, и за счет этого от системы дополнительно отбирается достаточно большая энергия, равная скрытой теплоте перехода. На этом принципе, в частности, работают в бытовом диапазоне температур давно уже ставшие привычными домашние и промышленные холодильники на фреоне, а в области от 0,87 К до сотых долей градуса Кельвина — разрабатываемые с 1965 года рефрижераторы, работающие на смеси изотопов гелия  $\text{He}^3$  и  $\text{He}^4$ .

Если в качестве рабочего тела используется газ, то можно, не прибегая к циклически действующим тепловым машинам, заставить его совершать работу в стационарном процессе его расширения. Например, газ, находящийся под высоким давлением, прокачивается с постоянной скоростью через трубу с теплопроводящими стенками. Попадая на лопасти газовой турбины, он крутит ее, совершает работу за счет потери своей внутренней энергии, расширяется, совершая работу по отодвиганию, прошедшей через турбину предшествующей порции газа, давление его падает, температура согласно уравнению состояния тоже резко уменьшается. Теоретический расчет температурного перепада в таком процессе адиабатического (изоэнтропического) совершения работы несложен (см. например, соответствующий расчет для идеального газа в § 8, п. 5), этот эффект наблюдается в самых разных устройствах и при любых температурах, однако в области низких температур его использование наталкивается на чисто технические трудности (упомянем хотя бы проблему смазки подшипников, трущиеся поверхности которых в области низких температур предпочитают слипаться).

Несмотря на то, что адиабатическое расширение работающего газа дает максимальную из всех возможных величину уменьшения температуры, в криогенной технике получила весьма широкое применение также и другая идея, основанная на процессе изоэнтальпического дросселирования газа (см. Дополнение 2, процесс Джоуля—Томсона) — его прокачки через пористые перегородки или сопла (такая перегородка или сопло ставится, если использовать описанное выше устройство, вместо турбины, так что газ в этом случае ничего не крутит, он только просачивается и меняет свое состояние). При этом, расширяясь, газ совершает работу не только по отодвиганию прошедших перед ним порций газа, но и против сил взаимодействия его частиц друг с другом (для идеального газа  $pV = RT$  эффект изменения температуры

при дросселировании отсутствует), и если соответствующим образом подобрать исходные параметры газа, то в результате дросселирования его температура может упасть настолько, что он начнет выпадать в виде жидкой фазы.

Если количество заранее заготовленного сжиженного газа достаточно велико, то, откачивая пар, можно за счет скрытой теплоты испарения понижать температуру установки до тех пор, пока «потери» (т. е. поступающее в систему извне тепло) полностью не скомпенсирует охлаждающий эффект откачки. Наивно полагать, что, откачивая пар одного сжиженного газа, можно достичь любой величины охлаждающего эффекта. Для достижения низких температур пришлось создавать многокаскадные рефрижераторы, работающие не обязательно на одном принципе и использующие разные рабочие тела (например, последовательно азот—водород—гелий). Именно на таких сложных установках с использованием очень мощных насосов, откачивающих на последнем этапе пары гелия  $\text{He}^4$ , Камерлинг-Оннесу в 1926 году удалось достичь температуры в 0,7 К (т. е. ниже одного градуса от абсолютного нуля), и это казалось уже пределом всех технических возможностей.

И тут физике низких температур опять повезло: в этом же 1926 году немецкий теоретик Петер Дебай предложил совершенно иной метод достижения низких температур, основанный на температурном эффекте адиабатического размагничивания парамагнетика. Идея этого метода заключается в следующем. Парамагнетик — твердое тело, в узлах кристаллической структуры которого находятся магнитные моменты — как бы очень маленькие постоянные магнетики. В отсутствии внешнего магнитного поля  $H$  они ориентированы хаотично по всем направлениям, так что средний магнитный момент всей системы, называемой парамагнетиком, равен нулю. Если же этот образец поместить в сильное магнитное поле, то эти магнитные моменты узлов решетки выстраиваются практически все в одном направлении. Охладив такую на-

магниченную систему до возможно более низкой температуры, выключим поле  $H$ . Так как это выключение можно произвести очень быстро (просто разомкнуть электрическую цепь катушки постоянного магнита), то этот процесс, происходящий практически без подвода тепла извне, можно считать адиабатическим. Так как в парамагнетике одни молекулярные силы (без помощи внешнего магнитного поля) не в состоянии удерживать упорядоченное расположение элементарных магнитных моментов, то они вследствие участия в тепловом движении системы расстраиваются по направлениям (общее намагничение парамагнетика от величины, близкой к максимальной, падает до нуля), забирая при этом часть энергии колебательного движения самих узлов кристаллической решетки, что и приводит к общему понижению температуры парамагнетика.

Так как с термодинамической точки зрения этот эффект в основных параграфах не отражен, остановимся здесь на нем более подробно. На рис. 93 изображены два характерных графика (для случая равного нулю магнитного поля  $H = 0$  и случая  $H \neq 0$ ) зависимости энтропии системы магнитных моментов молекулы парамагнетика от температуры. Эту зависимость можно получить теоретически, используя методы статистической физики, а можно и на основе измерения

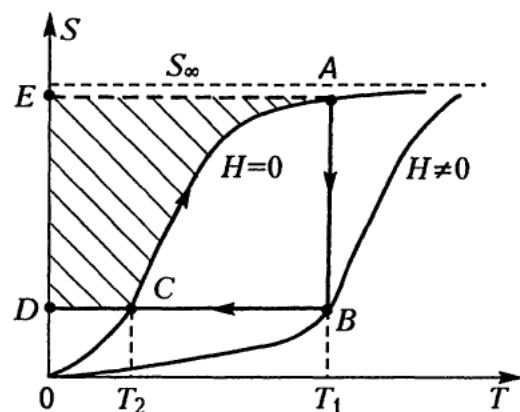


Рис. 93. Температурная зависимость энтропии парамагнетика при  $H = 0$  и  $H \neq 0$ . Высокотемпературная асимптота  $S_\infty$  соответствует полностью разупорядоченному состоянию магнитных моментов молекул парамагнетика

теплоемкости твердого тела  $C(T, H)$ . Действительно, так как  $(\delta Q)_H = (T dS)_H = C(T, H) dT$  (расширение твердого тела, т. е. слагаемое типа  $p dV$ , дает в области  $T \sim 0$  пренебрежимо малую поправку), то с учетом того, что при  $T = 0$  энтропия  $S = 0$ , получим (см. Дополнение 1)

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C(T', H)}{T'} dT'.$$

Приведенная в виде графиков зависимость  $S = S(T, H)$  достаточно характерна. Прежде всего, необходимо отметить, что в области  $T \lesssim 1$  К вклады в теплоемкость и энтропию, обусловленные трансляционным движением узлов кристаллической решетки (их тепловыми колебаниями) ничтожно мал, и их обычно не учитывают. Твердое тело становится как бы системой только магнитных моментов составляющих его молекул. При  $T \rightarrow 0$  согласно следствию из III начала термодинамики теплоемкость  $C \rightarrow 0$  (как обычно для твердого тела — по кубическому закону  $C \sim T^3$ ) и энтропия стремится к нулю  $S \rightarrow 0$  по тому же степенному закону. С повышением температуры в системе магнитных моментов наступает состояние разупорядочения по направлениям этих моментов, которое уже практически не изменяется с дальнейшим повышением  $T$ , т. е.  $S \cong S_\infty$  (на языке теплоемкости системы магнитных моментов это означает, что в этой области величина  $C = T(\partial S / \partial T)_H$  очень мала).

Сам процесс магнитного метода охлаждения можно представить следующим образом. Начиная с состояния, изображенного точкой  $A$  ( $T = T_1, H = 0$ ), включают магнитное поле (т. е. ток через соответствующие обмотки магнита), поддерживая все время  $T = T_1 = \text{const}$  (при этом от системы все время необходимо отбирать тепло), и переходят в точку  $B$  ( $T = T_1, H \neq 0$ ). Затем по возможности мгновенно, чтобы избежать теплообмена с окружающими телами, снимают магнитное поле (выключают ток). В результате этого система по адиабате ( $\delta Q = 0, S(T, H) = \text{const}$ ) переходит в точку  $C$

( $T = T_2 < T_1, H = 0$ ). Замыкает цикл (если его нужно замкнуть для повторения процедуры) линия  $H = 0$  вдоль графика функции  $S = S(T, 0)$ . Таким образом, понижение температуры системы определяется длиной отрезка  $CB$ , тепловой эффект изотермического намагничивания  $A \rightarrow B$  равен площади прямоугольника  $ABDE$ ,

$$\Delta Q_{AB} = \int_A^B T_1 dS = T_1(S(T_1, 0) - S(T_1, H)),$$

а охлаждающий тепловой эффект за цикл равен площади заштрихованной фигуры  $DCAE$ .

В зависимости от целей проводимого эксперимента, описанный выше метод охлаждения на основе процесса адиабатического размагничивания парамагнетика можно использовать как одноразовый (процесс  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ), а можно его и циклически повторять, создавая своеобразную холодильную установку: с помощью этого метода, ставшим основным в диапазоне «гелиевых» температур (т. е. температур ниже 1 К), к середине XX в. удалось достичь до температур, измеряемых уже тысячными ( $10^{-3}$  К) долями градуса.

Уже на основе приведенного выше качественного анализа процессов, происходящих в парамагнетике при его размагничивании, становится ясным, что весь метод магнитного охлаждения имеет ограничение снизу. Это связано с тем, что при определенной температуре, называемой точкой Кюри, происходит так называемый фазовый переход  $\lambda$ -типа (с бесконечным выбросом теплоемкости при приближении к этой точке): при понижении температуры ниже точки Кюри тепловое движение системы не в состоянии преодолеть стремление магнитных моментов узлов решетки к одинаковой пространственной их ориентации, сопровождающееся возникновением спонтанной намагниченности и внутреннего молекулярного магнитного поля (система становится ферромагнитной, а сам образец превращается в постоянный магнит). Поэтому, чтобы метод магнитного охлаждения

продолжал работать при очень низких температурах, необходимо подобрать парамагнетик с возможно более низкой температурой Кюри. Так как эта температура пропорциональна величине так называемого обменного взаимодействия соседних по кристаллической решетке молекул, которое определяется величиной перекрытия тех электронных оболочек соседних молекул парамагнетика, которые вследствие их незаполненности определяют величину магнитного момента каждой из этих молекул, то надо найти такое вещество, у которого это перекрытие минимально. Одним из рекорсменов в этом отношении является соль  $2\text{Ce}^3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , для которой температура Кюри  $T_0 = 0,002\text{ K}$ . Достигнув температур порядка тысячных долей градуса, ниже которых парамагнитный метод охлаждения уже не работает, физики вспомнили о существовании ядерного магнетизма. Взаимодействие магнитных моментов ядер значительно слабее упомянутого выше межмолекулярного обменного взаимодействия (оно пропорционально квадрату ядерного магнетона<sup>1)</sup>, деленного на куб расстояния между ядрами), и температура  $T_0$ , при которой должно появиться упорядочение по направлениям ядерных магнитных моментов, оказывается уже порядка  $10^{-7}\text{ K}$ . Именно с помощью описанного выше метода адиабатического размагничивания, расчет которого можно осуществить с помощью графиков, аналогичных изображенным на рис. 93, но уже для ядерного «парамагнетика», и были получены предельные к настоящему времени температуры, измеряемые миллионными ( $10^{-6}\text{ K}$ ) долями градуса Кельвина.

<sup>1)</sup> Ядерный магнетон  $\beta_p = e\hbar/2m_p c$  ( $e$  — заряд протона,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m_p$  — масса протона,  $c$  — скорость света) — величина, в единицах которой согласно квантовой теории измеряется магнитный момент ядер. Так как масса протона в 1836 раз больше массы электрона  $m$ , то  $\beta_p$  во столько же раз меньше магнетона Бора  $\beta = e\hbar/2mc$ , в единицах которого измеряется магнитный момент электронной оболочки атома.

Помимо порой весьма значительных трудностей по реализации описанных вкратце методов получения низких температур, возникает еще достаточно сложная проблема измерения достигнутой температуры. И дело не в том, что привычные термометры типа газового (и тем более ртутного) в области низких температур уже не работают. Для того, чтобы измерить температуру, нужно не только привести в тепловой контакт исследуемую систему с термометром, который, являясь также термодинамической системой, может внести заметное искажение в первоначальное состояние исследуемой системы (особенно заметное, когда это касается миллионных долей градуса), но и за время измерения успеть реализовать состояние термодинамического равновесия этих двух систем друг с другом. Так как эти условия не всегда удается реализовать в полной мере, то становится актуальной проблема точности определения температуры. В низкотемпературной области используются термометры сопротивления, широко развита магнитная термометрия, а также используется зависимость от температуры параметров эффекта Мессбауэра и ряда других эффектов. О реперных точках в области сверхнизких температур приходится особо договариваться на международных конференциях по физике низких температур.

Не менее сложна в техническом отношении и проблема удержания системы в достигнутом низкотемпературном состоянии в течение времени, необходимого для проведения намеченного эксперимента (или даже просто для измерения температуры). Кроме того, после проведения некоторых приемов охлаждения системы в ней может возникнуть неоднородное по температуре состояние, в частности, достигнута температура порядка  $10^{-6}\text{ K}$  — это температура системы ядерных моментов, которая как бы вложена в кристаллическую решетку твердого тела, температура которого, естественно, выше (кроме того, само это твердое тело, используемое в магнитных методах



охлаждения в качестве «холодильника», в размельченном виде залито жидким гелием), и «выравнивание» этих температур, связанное с перераспределением энергии между системой ядерных моментов и кристаллической решеткой, тоже представляет собой определенную научную и практическую проблему.

Наконец, несколько слов о том, зачем физики-экспериментаторы стремятся получить все более и более низкие температуры, зная заранее, что абсолютный ее нуль все равно недостижим. Конечно, здесь присутствует элемент рекордомании, но в этих рекордах значительно больше проку, чем, например, в рекордном толчке штанги весом 236,4 кг, хотя в отличие от физических экспериментов упражнения тяжелоатлетов зрелищны, азартны, причем настолько, что порой доводят зрителей до потасовок, и, что тоже важно, они весьма доходны в коммерческом плане. Физический же эксперимент, выявляющий особенности какого-либо явления, не всегда зрелищен и часто очень дорог, но зато он вскрывает тайны природы и направлен внутрь нашего сознания, обогащая его и подталкивая к новым идеям и открытиям. В области низких температур были обнаружены и исследованы такие существенно квантовые явления, как сверхпроводимость электронного газа в металлах, связанная со спецификой взаимодействия электронов с колебаниями кристаллической решетки, сопоставляемыми с фононами (см. § 12, п. 8), фазовый переход  $\lambda$ -типа в гелии  $\text{He}^4$  при температуре  $T_0 = 2,176$  К, экспериментально подтвердивший наличие в системе при  $T < T_0$  бозе-конденсата (конечной доли всех частиц, не участвующих в тепловом движении системы), было обнаружено при  $T < T_0$  свойство сверхтекучести жидкого гелия, не поддающееся истолкованию в рамках классической физики, были исследованы совершенно уникальные свойства жидкого изотопа гелия  $\text{He}^3$  (точка кипения  $T_{\text{кип}} = 3,1$  К, точка фазового  $\lambda$ -перехода в сверхтекучее состояние  $T_0 = 0,0025$  К), являющегося единствен-

но известной ферми-жидкостью (в отличие от жидкого  $\text{He}^4$ , являющегося бозе-жидкостью, см. § 13, п. 4 «Квантовые газы и квантовые жидкости»), исследованы свойства растворов этих изотопов друг в друге и т. д.

#### 4. Квантовые газы и квантовые жидкости

Материал, представленный в данном пункте, имеет в основном обзорный характер и является дополнением к п. 8 § 12 в той части, которая касается теории идеальных квантовых газов.

В 1940 г. уже всемирно известный к этому времени немецкий (родом из Вены) физик-теоретик, один из основателей квантовой механики Вольфганг Паули; исследуя свободные квантовомеханические поля, описывающие на уровне квантовой теории поля идеальные системы одинаковых частиц (т. е. без их взаимодействия ни друг с другом, ни с какими-либо другими частицами или полями) доказал теорему, согласно которой в системах одинаковых частиц, обладающих полуцелым спином (собственным механическим моментом), в каждом из возможных состояний не может находиться более одной частицы (т. е. или одна, или ни одной), тогда как в системах частиц с целым спином подобного ограничения не существует. Этот принцип запрета, позволивший уже на самом начальном этапе развития квантовой механики объяснить целый ряд особенностей молекулярных спектров, был сформулирован Паули в 1925 г. и получил название принципа Паули (за это открытие он был удостоен Нобелевской премии). Он же в 1927 г. (т. е. еще до создания релятивистской квантовой механики и квантовой теории поля) ввел в квантовую теорию и само понятие спина — собственного механического момента количества движения частицы, величина которого измеряется в единицах постоянной Планка  $\hbar$  и может иметь целые (0, 1, ... и т. д.) или полуцелые (1/2, 3/2, ...) значения. Из свойств собственного момента количества



движения отметим только, что согласно уравнениям квантовой механики его проекция на какую-либо ось, например, ось  $z$ , может меняться (как и проекция момента орбитального количества движения) с интервалом в единицу, например, частица со спином  $1/2$  может находиться в двух различных спиновых состояниях с проекциями на ось  $z$ , равными  $+1/2$  и  $-1/2$ , частица со спином  $1$  — в трех состояниях с проекциями на ось  $z$ , равными  $1, 0, -1$ , и т. д. Примерами частиц с полуцелым спином могут служить электрон, протон, нейтрон,  $\mu$ -мезоны, нейтрино (все со спином  $1/2$ ) и т. д., а также более сложные частицы, например, атомы изотопа гелия  $\text{He}^3$ , ядра которого состоят из двух протонов со спинами вверх и вниз и одного нейтрона (общий спин  $1/2$ ). Из стабильных частиц с целым спином следует упомянуть прежде всего фотоны (кванты электромагнитного излучения), имеющие спин, равный единице, и атомы основного изотопа гелия  $\text{He}^4$  (в составе ядра два протона и два нейтрона), имеющие нулевой спин, и др.

Если большое число  $N$  одинаковых частиц с целым или полуцелым спином образуют термодинамическую систему, то в первом случае такую систему называют бозе-системой, а сами частицы — бозонами, во втором случае — ферми-системой, а сами частицы соответственно фермионами. Идеальный бозе-газ был впервые рассмотрен в 1924 г. Шатъендранатом Бозе (индийским теоретиком, проживающим в Европе) и уже заслужившим мировую славу Альбертом Эйнштейном, идеальный ферми-газ — в 1926 г. итальянским физиком и теоретиком Энрико Ферми и основателем релятивистской квантовой механики французским теоретиком Полем Дираком.

Принципиальное различие в свойствах этих газов особенно ярко проявляется в области низких температур. Если температура газа вообще равна нулю и система находится в состоянии с минимально возможной энергией (в квантовой теории такое состояние называют основным состоянием), то в бозе-слу-

чае — это состояние, когда все  $N$  частиц, составляющих систему, имеют импульсы, равные нулю (и соответственно нулевую энергию). В импульсном пространстве  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  это состояние изображается одной точкой — началом координат  $\mathbf{p} = 0$ , в которой находятся все  $N$  частиц системы. Такое состояние называют бозе-конденсатом (напомним, что «конденсация» всех  $N$  частиц в точке  $\mathbf{p} = 0$  происходит в импульсивном пространстве, в координатном же пространстве  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  частицы распределены по всему объему  $V$  с одинаковой плотностью  $n = N/V$ ). Простейшее возбужденное состояние такой системы — это выход одной частицы из бозе-конденсата с энергией  $p^2/2m$ .

В ферми-газе — все по-другому. С импульсом  $\mathbf{p} = 0$  согласно принципу Паули в системе могут находиться только две частицы с противоположно направленными спинами. Так как частиц в системе больше двух, то, занимая низшие энергетические состояния, они как бы наслаиваются концентрическими сферами вокруг точки  $\mathbf{p} = 0$ , занимая незанятые квантовые состояния в сферах со все большими радиусами, пока не исчерпается полное их число  $N$ . Эта последняя занятая в импульсном пространстве сфера называется сферой Ферми, ее радиус  $p_F$  — импульсом Ферми, энергию частиц на этой сфере  $\varepsilon_F = p_F^2/2m$  — энергией Ферми и т. д. Несложный расчет определяет границу Ферми как  $p_F = \hbar(3\pi^2 N/V)^{1/3}$  или  $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 \frac{N}{V})^{2/3}$ . Если с целью численной оценки величины  $\varepsilon_F$  воспользоваться значениями плотности газа электронов в металлах  $N/V \sim 10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , массы электрона  $m \cong 0,9 \cdot 10^{-27} \text{ г}$ , постоянной Планка  $\hbar \cong 1 \cdot 10^{-27} \text{ эрг/с}$  и перевести эту энергию в градусы Кельвина, используя для этого постоянную Больцмана  $k \cong 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$ , то получится весьма внушительная величина  $\varepsilon_F \cong 10^5 \text{ К}$  ( $\sim 5 \text{ эВ}$ ). Такова энергия электрона, занимающего свое допустимое принципом Паули место у границы Ферми. И это для случая, когда температура всей системы

равна нулю. Средняя кинетическая энергия частиц идеального ферми-газа в этом случае имеет тот же порядок:  $\overline{p^2/2m} = \frac{3}{5}\epsilon_F$  (в классическом же газе средняя энергия частиц достигла бы этого уровня только при температуре  $T \sim 10^5$  К). Простейшие возбужденные состояния идеального ферми-газа тоже достаточно своеобразны: так как все состояния внутри сферы Ферми заняты, то единственная возможность какой-либо частице системы изменить свое состояние связана с ее выходом из заполненной сферы Ферми (первоначальный ее импульс  $|\mathbf{p}| < p_F$  наружу ( $|\mathbf{p}'| > p_F$ ). В результате такого возбуждения получается, что над заполненной сферой Ферми появился электрон, а внутри нее одновременно возникло вакантное место (это незаполненное состояние на фоне заполненной сферы Ферми называют «дыркой»), т. е. как бы родилась пара: частица с импульсом  $p' > p_F$  и дырка с импульсом  $p < p_F$ .

Если температура системы не равна нулю, то картина размывается: в бозе-случае из конденсата выходит много частиц, образуя газ возбужденных состояний; в ферми-случае — соответственно газ из частице-дырочных пар. Для количественного описания температурных эффектов и термодинамических характеристик с помощью статистического распределения Гиббса по микроскопическим состояниям системы (распределение Максвелла, которому посвящен § 12, является его частным случаем) рассчитываются средние значения от чисел частиц, находящихся в состоянии  $p$  (т. е. с данными значениями импульса  $\mathbf{p}$  и проекции спина  $s$ ). Получающиеся выражения называются распределением Бозе—Эйнштейна и распределением Ферми—Дирака. Их можно записать в виде одной формулы, полагая верхний знак (минус) для бозе-случая, а нижний (плюс) — для ферми-газа

$$n_p = \frac{1}{e^{\frac{E_p - \mu}{\theta}} \mp 1},$$

где  $E_p = p^2/2m$  — энергия частицы с импульсом  $\mathbf{p}$ ,  $\theta = kT$ ,  $\mu$  — химический

потенциал, определяемый в данном случае как функция плотности числа частиц  $n = N/V$  и температуры  $T$  с помощью соотношения  $N = \sum_p n_p$ , фиксирующего

полное число частиц в системе  $N$ . Эти две формулы, по существу, заменяют в расчетах классическое (доквантовое) распределение Максвелла—Больцмана, содержащее гауссовскую по отношению к импульсу экспоненту

$$n_p^{(кл)} = \text{const} \cdot e^{-\frac{p^2}{2m\theta}}.$$

Оно является предельным случаем квантовых распределений, когда первое слагаемое в знаменателе формулы для  $n_p$  значительно превосходит величину  $\pm 1$  при любом значении импульса  $p$  (т. е. когда  $e^{-\mu/\theta} \gg 1$ ).

С повышением температуры в бозе-газе первоначальный конденсат начинает постепенно уменьшаться, но все же продолжает составлять макроскопическое число частиц с равным нулю импульсом, не участвующих в тепловом движении системы, пока при определенной температуре  $\theta_0 = kT_0$ , имеющей порядок величины  $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$ , этот резерв неподвижных частиц не исчерпается совсем. Эта температура называется температурой бозе-конденсации. При  $\theta > \theta_0$  конденсата нет, и все частицы принимают участие в общем тепловом движении системы.

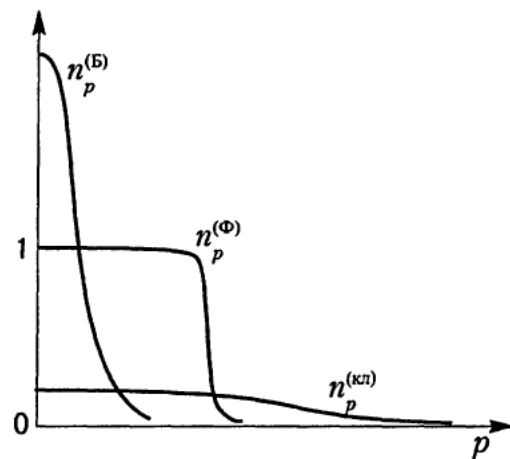


Рис. 94. Характер зависимости величины  $n_p$  от импульса в случаях бозе ( $n_p^{(Б)}$ ), ферми ( $n_p^{(Ф)}$ ) и в классическом бозе-мановском случае ( $n_p^{(кл)}$ )

Такая система получила название невырожденной (в отличие от вырожденной при  $\theta < \theta_0$ ). Ее свойства близки к свойствам идеального классического газа, в котором распределение по импульсам определяется распределением Максвелла.

Теория идеального бозе-газа, имея принципиальное значение с общетеоретической точки зрения, в практическом отношении не моделирует какой-либо физической системы. Исключение составляет равновесное электромагнитное излучение (см. § 10, п. 3 и § 12, п. 8). Так как электромагнитные волны не рассеиваются друг на друге, а каждой такой волне в квантовой интерпретации сопоставляется фотон, то находящийся в состоянии термодинамического равновесия со стенками газ фотонов представляет, по существу, единственную действительно идеальную бозе-систему. Если учесть, что энергия фотона, характеризуемого частотой колебания электромагнитного поля  $\omega$ , равна  $E_p = pc = \hbar\omega$  (вместо  $p^2/2m$  для нерелятивистского случая частиц с конечной массой), что резерв фотонов, излучаемых (и одновременно поглощаемых) стенками полости, внутри которой находится газ фотонов, неисчерпаем (нет ограничения на общее число фотонов  $N$  в отличие от газов из частиц с конечной массой) и что химический потенциал  $\mu$  такой системы равен нулю, то написанное выше бозе-распределение определяет основную структуру формулы Планка (см. § 12, п. 8; а также § 10, п. 3, рис. 60) для спектральной плотности энергии равновесного излучения и все термодинамические свойства такой системы.

В отличие от идеального бозе-газа модель идеального ферми-газа используется в прикладных задачах достаточно интенсивно. С помощью этой модели, например, были объяснены многие особенности газа электронов в металлах, не укладывающиеся в классические представления об их микроскопическом движении. Это становится понятным, если сопоставить комнатную температуру  $T \sim 300$  К с энергией Ферми  $10^5$  К: в реальных лабораторных услови-

ях электронный газ является существенно вырожденным, т. к.  $T \ll \varepsilon_F$ , то есть при комнатной температуре он представляет собой существенно квантовую систему. Учет этого обстоятельства сразу изменяет привычные результаты, полученные для модели идеального классического газа. Так, расчет удельной (в расчете на частицу системы) теплоемкости газа  $c_V$  (см. § 12, п. 8) приводит к характерной для вырожденных ферми-систем линейной зависимости от температуры,  $c_V \cong \frac{\pi^2}{2} \frac{\theta}{\varepsilon_F}$  (вместо  $c_V = \frac{3}{2} = \text{const}$  согласно классической теории, основанной на распределении Максвелла), приобретает новые черты реакции электронного газа на внешнее магнитное поле, заметно изменяются его кинетические характеристики, связанные с процессами переноса (проводимость, теплопроводность и т. д.) и т. д.

Реально существующие бозе и ферми-системы в подавляющем большинстве идеальными не являются. Теория квантовых неидеальных систем очень сложна и до конца не разработана, так как, как показывают оценки, реальные системы не являются слабо неидеальными, в связи с чем они приобретают новые особенности, объяснить которые с помощью простых поправок к результатам, полученным для идеальных систем невозможно. Однако и эти системы сохраняют целый ряд специфических квантовых качеств, характерных для идеальных систем. Приведем несколько общеизвестных примеров, представляющих интерес как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения.

Система из атомов  $\text{He}^4$  при температуре ниже 4,2 К представляет собой плотную жидкость, которая в квантовом отношении является бозе-системой. Но в силу динамического взаимодействия атомов  $\text{He}^4$  друг с другом эту систему идеальным газом аппроксимировать невозможно; согласно приведенному на рис. 95 графику потенциала  $\Phi(R)$  взаимодействия атомов гелия друг с другом радиус этого взаимодействия  $R_0 \sim 5 \text{ \AA}$  превосходит среднее расстояние между

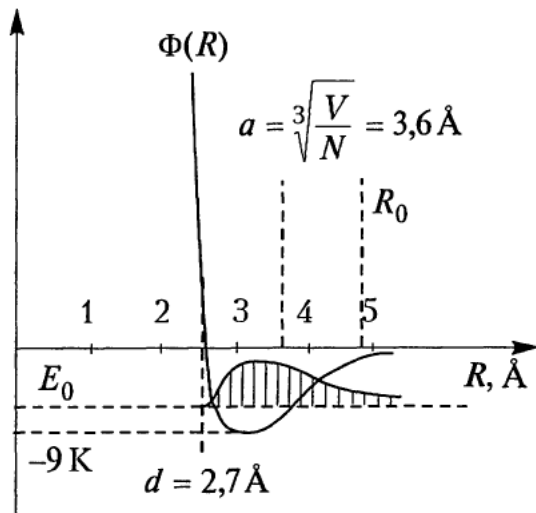


Рис. 95. Потенциал взаимодействия частиц  $\text{He}^4$  и характерные масштабы для его жидкого состояния.

частицами  $a = \sqrt[3]{V/N} \cong 3,6 \text{ \AA}$ , которое в свою очередь соизмеримо с диаметром  $d$  самого атома гелия  $d \sim 2,7 \text{ \AA}$ .

Таким образом, каждая частица системы одновременно находится в силовом поле близко расположенных к ней других (порядка десяти) частиц, глубина же потенциальной ямы притяжения, составляющая в термодинамических единицах величину 9 К, для инертного гелия недостаточна для возникновения пространственной локализации его атомов, которая должна была бы возникнуть при переходе системы в состояние твердого тела. На рисунке на уровне энергии основного состояния  $E_0 \sim 5 \text{ К}$  заштрихован график распределения вероятности расположения атомов гелия друг относительно друга, имеющий размытие порядка ангстрема, т.е. того же порядка, что и указанные выше характерные для жидкого гелия масштабы. Подобная ситуация реализуется только для жидкого гелия, поэтому он и является единственной известной нам в земных условиях системой, остающейся в жидком состоянии вплоть до абсолютного нуля температуры.

Несмотря на явную неидеальность, жидкий  $\text{He}^4$  сохраняет специфические квантовые особенности бозе-системы. При понижении температуры ниже  $T_\lambda \cong 2,172 \text{ К}$ , называемой  $\lambda$ -точкой, в нем появляется бозе-конденсат: конечная доля всех частиц перестает участвовать в те-

пловом движении. Конечно, этот конденсат как бы размывается взаимодействием частиц (при  $T = 0$  отнюдь не все частицы, как в идеальном бозе-газе, имеют нулевое значение импульса, но конечная доля от общего числа частиц все же «конденсируется»), но его наличие так изменяет свойства системы, что жидкий  $\text{He}^4$  превращается в совершенно уникальную реально существующую жидкость, называемую в научной литературе бозе-жидкостью, с особыми термодинамическими свойствами (с фазовым переходом  $\lambda$ -типа в точке исчезновения квантового конденсата  $T_\lambda$ ), с особым видом возбужденных состояний и, наконец, со свойством сверхтекучести — способности без трения протекать через очень узкие щели и тонкие капилляры, со своеобразными гидродинамическими эффектами и способностью образовывать долго живущие вихревые структуры, и т. д.

Заметим сразу, что жидкий изотоп  $\text{He}^3$  — тоже существенно неидеальная система с тем же законом взаимодействия частиц друг с другом, что и для  $\text{He}^4$ . Но это уже ферми-жидкость, в которой благодаря действию принципа Паули возбуждения, как и у идеального ферми-газа, имеют характер рождения пары, состоящей из частицы и дырки (несмотря на то, что динамическое взаимодействие атомов  $\text{He}^3$  несколько размывает идеальную сферу Ферми у ее границы, все же действие «кинематического» принципа Паули оказывается сильнее динамического ему противодействия), что приводит к сохранению, например, линейной зависимости теплоемкости  $\text{He}^3$  от температуры и т. п.

Очень интересны эффекты, происходящие в растворах ферми-жидкости  $\text{He}^3$  в бозе-жидкости  $\text{He}^4$ . В них при достаточно низких температурах происходит расслоение раствора как бы на две фазы — концентрированную по отношению к  $\text{He}^3$  и разреженную, которые аналогичны обычным жидкой и газообразной фазам с характерным фазовым переходом 1-го рода (с отличной от нуля скрытой теплотой перехода). Это расслоение, как и в обычных двухфазных системах,

исчезает при повышении температуры до своеобразного критического значения. «Испаряя» концентрированную фазу (как бы «откачивая» ее) можно за счет скрытой теплоты испарения понизить температуру системы, чем, в частности, воспользовались экспериментаторы для получения сверхнизких температур (порядка  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  градусов абсолютной шкалы Кельвина).

В неидеальных ферми-системах, в частности, в реальном электронном газе в металлах, при понижении температуры возникает еще один своеобразный квантовый эффект: частицы с противоположно направленными спинами и импульсами образуют сильно коррелированные пары, которые, обладая нулевым общим спином, не разрушаясь, начинают вести себя как бозе-частицы неидеальной квантовой жидкости. Сверхтекучесть этих электрически заряженных пар приводит к появлению сверхпроводимости — течению заряда по проводнику без сопротивления. Аналогичное явление возникает и в ферми-жидкости  $\text{He}^3$ , но там эти пары электрически нейтральны, и поэтому их движение, не встречая сопротивления, проявляется как сверхтекучесть ферми-жидкости.

Сходные сверхтекучие явления происходят, по-видимому, и в так называемой ядерной материи — системе, состоящей из более тяжелых, чем электрон, частиц — из протонов и нейтронов, существование которой характерно не только для сверхплотных астрономических объектов типа белых карликов, но и для ядер тяжелых элементов периодической системы.

В заключение приведем несколько общих справочных сведений. Явление сверхпроводимости было открыто Камерлинг-Оннесом в 1911 г. для твердой ртути, которая теряла электрическое сопротивление при  $T_{\text{кр}} = 4,15$  К. Теперь список сверхпроводников исчисляется десятками металлов, сплавов и даже органических соединений. Так как прохождение электрического тока всегда сопровождается возникновением магнитного поля, то по-

ведение сверхпроводников стали исследовать в присутствии внешних магнитных полей, что привело в 1933 г. немецких физиков Вальтера Мейсснера и Р. Охсенфельда к открытию второго характерного для сверхпроводников явления — полного вытеснения из него поля магнитной индукции (т.е. сверхпроводник при  $T < T_{\text{кр}}$  становился как бы идеальным диамагнетиком): внешнее магнитное поле в цилиндрическом образце полностью компенсировалось полем возникающего поверхностного сверхпроводящего тока.

Теоретическое объяснение явления сверхпроводимости на уровне квантовой статистической механики было дано группой американских теоретиков Джоном Бардиным, Леоном Купером и Джоном Шриффером и российским академиком Н. Н. Боголюбовым в 1957–58 гг. на базе микроскопической модели, учитывающей своеобразное квантовое явление — образование за счет взаимодействия свободных электронов в металле с полем колебаний кристаллической решетки (с полем фононов) сильно коррелированных пар частиц с противоположными спинами, нулевым или очень малым общим импульсом и зарядом  $2e$ . Спектр энергии возбужденных состояний такого сверхпроводника очень характерен: энергия возбужденных состояний отделена от энергии невозбужденного (так наз. основного) состояния энергетической щелью (интервалом запрещенных значений энергии), что и объясняет возможность сверхтекучего движения газа из куперовских пар с небольшими скоростями, не сопровождающегося возникновением возбужденных состояний системы (т.е. без включения механизма торможения) и существование критической величины тока, когда энергия поступательного движения участвующих в создании электрического тока пар становится сравнимой с величиной упомянутой выше энергетической щели.

Практическое использование явления сверхпроводимости столь заманчиво, что



не поддается никаким ограничениям даже на страницах фантастических романов.

Явление сверхтекучести жидкого гелия  $\text{He}^4$  через тонкие капилляры, узкие щели и просто через поверхностную пленку, появляющееся ниже точки  $\lambda$ -перехода  $T_0 = 2,177\text{K}$ , было открыто в 1938 г. канадским физиком-экспериментатором Джоном Алленом и одновременно академиком П. Л. Капицей в России. Серия блестяще поставленных ими экспериментов стимулировала изучение этого явления и сопутствующих ему эффектов во всем мире. Одновременно как вариант объяснения этих необычных явлений разрабатывается двухжидкостная модель (венгерский физик-теоретик Ласло Тисса, работавший в этот период в Харьковском физико-техническом институте, — 1938 г., академик Л. Д. Ландау — 1941 г.), согласно которой гелий при  $T < T_0$  состоит как бы из двух вложенных друг в друга компонент, сверхтекучей, перемещающейся без трения, и нормальной, соотношения между которыми и уравнения движения (так называемая двухжидкостная гидродинамика) стали основой для объяснения целого ряда характерных для гелия явлений и в первую очередь (1938 г.) — второй звук, своеобразные как бы температурные волны, существующие в  $\text{He-II}$  (т.е. при  $T < T_0$ ) параллельно с обычными акустическими волнами плотности. Явления сверхтекучести изотопа гелия  $\text{He}^3$  было открыто значительно позже, в 1955 г. ( $T_0 = 0,0025\text{K}$ ).

Вырожденная неидеальная бозе-система, которой является жидкий гелий  $\text{He}^4$  при  $T < T_0$ , имеет достаточно характерный спектр энергии возбужденных состояний. Первый теоретический результат в этой области был получен Н. Н. Боголюбовым (1947 г.), который показал, что в неидеальном бозе-газе зависимость энергии возбужденного состояния системы от импульса  $E(p)$  существенно перестраивается благодаря наличию в системе бозе-конденсата — конечного числа частиц  $N_0 \sim N$ , не участвующих в тепловом движении системы и имеющих импульс,

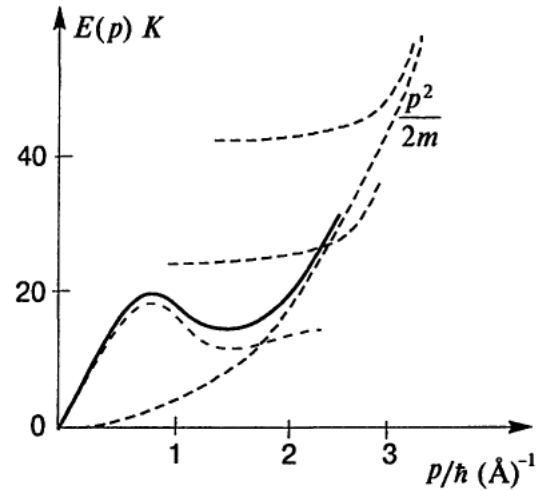


Рис. 96. Теоретическая кривая  $E(p)$  Боголюбова для спектра неидеального бозе-газа (сплошная линия), график  $p^2/2m$  для идеального бозе-газа и экспериментальные кривые зависимости энергии возбуждения от импульса, полученные по данным неупругого рассеяния нейтронов на жидком  $\text{He}^4$ , из которых нижняя наиболее хорошо воспроизводится на многих экспериментах.

равный нулю (этот результат был получен на западе более чем десять лет спустя), именно, вместо традиционной для идеального газа зависимости  $E_p = p^2/2m$  при малых импульсах появляется линейная зависимость  $E(p) = pc$ , где  $c$  — скорость распространения акустических колебаний (т.е. волн плотности), затем после небольшого провала кривая  $E(p)$  выходит на функцию  $E_p$  (см. рис. 96). Иными словами, возбуждения системы на начальном участке  $p \sim 0$  (т.е. низколежащие возбуждения, наиболее ответственные за формирование температурной зависимости теплоемкости системы при  $T \rightarrow 0$ ) имеют характер коллективных колебаний — фононов, подобных тем, которые используются, начиная с 1912 г., для построения теории теплоемкости твердого тела (см. § 12, п. 8). Экспериментальные исследования возбужденных состояний жидкого гелия подтвердили теоретический результат Боголюбова (нижняя пунктирная линия на рис. 96) и выявили еще ряд весьма нечетких резонансов, природа которых еще полностью не выяснена.



## 5. Фазовые переходы и их классификация

Остановимся вначале кратко на используемой в связи с обозначенной темой терминологии. Под *агрегатным состоянием* понимают газообразное, жидкое и твердое состояния вещества, составляющего термодинамическую систему, вне зависимости от его химического состава. Это может быть чистое вещество или смесь нескольких компонент. Например, воздух — газ, состоящий из многих компонент (78% азота, 20% кислорода, углекислый газ, инертные газы и т. д.), дистиллированная вода — однокомпонентная система, вода, в которой растворили щепотку поваренной соли — двухкомпонентная система, и т. д.

Газообразное состояние термодинамической системы требует для своего существования как равновесной системы замкнутой оболочки — сосуда с непроницаемыми для частиц стенками. Жидкое состояние, как правило, тоже подразумевает наличие сосуда, хотя, например, в состоянии невесомости жидкость может вне какого-либо сосуда образовывать крупные капли сферической формы, удерживаемые от растекания силами поверхностного растяжения (см. § 10, п. 2), мелкие же капли жидкости в обычных земных условиях могут образовывать туман и даже выпадать в виде дождя на землю. В отличие от газов и жидкостей твердые тела сами сохраняют свою форму.

Под термином *фаза* в контексте: термодинамическая система в определенном своем фазовом состоянии, мы понимаем систему (или ее макроскопическую часть), характеризующуюся определяющей ее совокупностью уравнений состояния (см. § 5), обеспечивающих при заданных (в рассматриваемом диапазоне значений) величинах термодинамических параметров однозначные значения всех макроскопических характеристик системы. Фазовые состояния обычно классифицируют в соответствии с одним из возможных (газовое, жидкое или твердое) агрегатных состояний, однако в отли-

чие от газов твердое и жидкое состояния могут внутри себя иметь границы раздела, отделяющие друг от друга различные фазы вещества. Например, твердая вода помимо привычного льда или снега может находиться еще в шести различных по кристаллической структуре фазах твердой воды, твердый углерод — в фазах графита и алмаза и т. д., раствор двух химически не реагирующих жидкостей друг в друге, в частности, жидкий раствор изотопа гелия  $He^3$  в основном изотопе  $He^4$  при температуре ниже  $T_{кр} = 0,87K$ , распадается на две фазы с четкой границей между ними: концентрированную по отношению к  $He^3$  (насыщенный раствор  $He^4$  в  $He^3$ ) и разбавленную (насыщенный раствор  $He^3$  в основном изотопе  $He^4$ ) фазы, и т. д.

Следует указать, что термин «агрегатное состояние» в литературе и в обиходе иногда употребляется как синоним термина «фаза» (эти понятия полностью эквивалентны в случае однокомпонентной системы с одним типом твердого состояния, который чаще всего и анализируется).

Помимо традиционных указанных выше трех агрегатных состояний в их число порой включают и более экзотические случаи. Это, прежде всего, *плазма* — в целом электрически нейтральная система, состоящая из заряженных частиц или ионов разных сортов и знаков (а значит — из нескольких компонент) и электромагнитного поля, осуществляющего взаимодействие этих частиц. С тем же основанием в число особых агрегатных состояний можно включить и ядерную материю — систему из большого числа нуклонов (протонов и нейтронов) и мезонного поля, осуществляющего сильное взаимодействие их друг с другом, систему кварков — составных элементов всех известных элементарных частиц, взаимодействующих через специфическое для этой системы и этих масштабов поле глюонов, и, наконец, гипотетическое протоматерию Вселенной — фантастической плотности состояния всей нашей Вселенной на самом раннем этапе ее эволюции,

когда еще не успели образоваться не только элементарные частицы, но даже и их составные части — кварки (хотя уже были фотоны — кванты электромагнитного поля, аккумулировавшие в себе огромную энергию, часть из которых, «прожив» десятки миллиардов лет, дошла до нас в виде существующего в пространстве Вселенной реликтового электромагнитного излучения).

Если состояние термодинамического равновесия системы допускает одновременное сосуществование нескольких фаз, описываемых различными уравнениями состояния (или одним уравнением, например, типа уравнения Ван-дер-Ваальса, см. § 10, п. 7, допускающим при температуре  $T$ , меньшей критического значения и давлении  $p$  два устойчивых состояния системы с разной плотностью), и, следовательно, в любом из этих случаев имеющих разные макроскопические свойства, то они пространственно разделяются друг от друга поверхностями, которые ограничивают области, занимаемые каждой из фаз, и которые самопроизвольно образуются между различными агрегатными состояниями системы (например, граница раздела между газом и жидкостью, между жидкостью и твердой фазой и т. д.) или в недрах одного и того же агрегатного состояния (например, две модификации твердого тела, обладающие разными кристаллическими решетками).

Сама граница, представляющая молекулярную структуру толщиной порядка нескольких размеров молекул, помимо пространственного разделения фаз обеспечивает реализацию подвижного равновесия между ними: она пропускает через себя в обе стороны частицы, энергетические потоки и т. д., в динамическом плане — формирует силы поверхностного натяжения, характерные для границы раздела данных фаз. Подобные границы существуют в тех случаях, когда переход частиц из одной фазы в другую (например, из жидкости в газовую фазу) сопровождается энергетическими затратами (не равная нулю скрытая теплота испарения), т. е. когда поверхностная плен-

ка представляет для частиц своеобразный энергетический барьер.

С молекулярной точки зрения фазы при одинаковом законе взаимодействия частиц друг с другом, в какой бы фазе они не находились, отличаются общим характером взаимодействия частиц и характером их молекулярного движения. В газе преобладают парные взаимодействия частиц (парные соударения), в промежутках между которыми частицы двигаются свободно (средняя длина свободного пробега, например, молекул воздуха при нормальных условиях  $T = 273 \text{ К}$ ,  $p = 1 \text{ ат}$  имеет величину порядка  $10^{-6} \text{ см}$ , т. е. порядка сотни диаметров самих молекул). В жидкости среднее расстояние между теми же частицами имеет порядок их диаметра (поэтому многие жидкости, в частности, обычная вода практически несжимаемы), каждая частица взаимодействует сразу с группой порядка десяти близлежащих частиц, поэтому ее движение сильно ограничено, но не настолько, чтобы жидкость потеряла бы свойство свободно течь и деформироваться. В твердом теле те же частицы образуют кристаллическую структуру — пространственную решетку определенного и характерного для данного вещества типа, около центров которой эти частицы совершают колебания с амплитудой порядка  $1/10$  их диаметра (при больших амплитудах кристаллическая структура разрушается, и твердое тело начинает плавиться). Текучих свойств у твердой фазы нет, хотя деформации твердого тела возможны, но они не связаны с изменением расположений атомов по узлам пространственной решетки, а с деформацией самой решетки.

Именно эта протяженная пространственная упорядоченность атомов в твердом теле (или, как говорят, «дальний порядок») качественно отличает эту фазу от жидкой и газообразной фаз, в которых подобного упорядочения не существует. С этим, в частности, связано то обстоятельство, что в диаграмме фазового равновесия (см. § 10, п. 1, рис. 46) твердого тела (упорядоченная фаза) с газом или жидкостью (неупорядоченные фазы)

не может быть критической точки в отличие от диаграммы жидкость—газ (обе неупорядоченные фазы), где такая точка имеется (конечная точка этой диаграммы), при приближении к которой исчезает граница раздела между этими фазами (при этом коэффициент поверхностного натяжения, а также скрытая теплота перехода стремятся к нулю), а выше критической температуры жидкость и газ как фазы становятся неразличимыми.

Предположение о пространственной однородности каждой из фаз системы, принимаемое обычно ради упрощения рассмотрения проблем фазового равновесия, практически реализуется лишь для конденсированных состояний — жидкости и твердого состояния. Для газов же наличие, например, поля тяготения Земли приводит к барометрическому распределению (см. § 8, п. 12) его плотности с высотой, которое может оказаться тоже несущественным лишь в том случае, когда вертикальный размер сосуда или рассматриваемой области системы с газом  $h$  достаточно невелик (т. е. когда потенциальная энергия  $mgh \ll kT$ ).

Помимо приведенных выше примеров сосуществования разных фаз в природе существуют менее многочисленные случаи, когда переход частицы или какого-либо структурного элемента из одной фазы в другую не сопровождается энергетическими затратами (скрытая теплота перехода отсутствует). Например, основной носитель электрического тока в проводниках — электронный газ в металлах при понижении температуры переходит при определенном ее значении в сверхпроводящее состояние (проводник теряет сопротивление). Нормальное и сверхпроводящее состояния электронного газа — это разные фазы, существенно различающиеся по своим макроскопическим свойствам. Аналогичная ситуация и с жидким гелием  $\text{He}^4$ , который при температуре ниже  $T_\lambda = 2,177 \text{ К}$  переходит из нормального в сверхтекучее состояние, с магнетиком, который при понижении температуры в определенной точке, называемой точкой Кюри, переходит из парамагнит-

ного в ферромагнитное состояние, из неупорядоченного состояния элементарных магнитных моментов в упорядоченное, что сопровождается возникновением общего магнитного момента всего образца (или его макроскопических частей, образующих так называемые домены), который превращается в постоянный магнит, и т. д. Так как в подобных приведенных случаях поверхностного натяжения на границе раздела фаз не существует, то ее структура становится чувствительной к мелким неоднородностям системы, дефектам естественного и искусственного происхождения и т. д., что в некоторых случаях приводит к возникновению достаточно экзотических промежуточных состояний дисперсной, много-связной и т. д. пространственной структуры, рассмотрение которой в каждом случае составляет уже отдельную частную задачу.

В связи со сказанным выше возникает потребность в классификации фазовых переходов по их характерным особенностям. Чтобы осуществить это, необходимо в первую очередь сформулировать общие условия равновесия фаз в термодинамических системах, т. е. затронуть некоторые вопросы (хотя бы в минимальном объеме) теории фазовых переходов.

В рамках упрощенного полукачественного рассмотрения этой проблемы предположим, что однокомпонентная система, состоящая из двух подсистем разной фазы (например, жидкости и над ней насыщенного пара), обозначаемых индексами 1 и 2, помещена в адиабатическую жесткую оболочку, которая не допускает теплового воздействия на всю систему, т. е.  $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$ , сохраняет общую энергию системы, т. е.  $d\mathcal{E} = d\mathcal{E}_1 + d\mathcal{E}_2 = 0$ , сохраняет общее число частиц в ней, т. е.  $dN = dN_1 + dN_2 = 0$  и общий объем системы, т. е.  $dV = dV_1 + dV_2 = 0$ . Ввиду того, что между подсистемами помимо теплового и механического возможен также и материальный контакт (обмен частицами), первое начало термодинамики для каждой из подсистем необходимо записать в полной форме (I), как это было

сделано в § 7. Полагая для простоты  $\delta W = p dV$ , имеем для каждой подсистемы

$$\delta Q_1 = d\mathcal{E}_1 + p_1 dV_1 - \mu dN_1;$$

$$\delta Q_2 = d\mathcal{E}_2 + p_2 dV_2 - \mu dN_2.$$

Складывая эти выражения почленно, получим, учитывая, что  $dN_2 = -dN_1$  и  $dV_2 = -dV_1$ ,

$$O = (p_1 - p_2) dV_1 - (\mu_1 - \mu_2) dN_1.$$

Так как условие механического равновесия границы раздела подсистем (даже если бы эта граница была бы искусственной и непроницаемой для частиц) — это равенство давлений по обе ее стороны, т. е.  $p_1 = p_2 = p$  — общая характеристика двухфазной равновесной системы (как и температура  $T$ , одинаковая во всех точках равновесной системы), то у нас выявляется уже чисто термодинамическое условие равновесного сосуществования двух фаз, связанное именно с переходом частиц из одной фазы в другую, — равенство их химических потенциалов (напомним в связи с этим установленный в § 7 первоначальный смысл химического потенциала — это изменение внутренней энергии системы, связанное с таким изменением в ней числа частиц на единицу, когда система не претерпевает над собой ни механического, ни теплового воздействия,  $\mu = (\partial\mathcal{E}/\partial N)_{\delta W=\delta Q=0}$ ), которое естественно записать в общих для обеих фаз переменных  $T$  и  $p$ ,

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

Если бы мы располагали аналитическими выражениями для  $\mu_1(T, p)$  и  $\mu_2(T, p)$ , например, для воды и водяного пара, то, разрешая это уравнение относительно  $p$ , мы получили бы формулу, определяющую зависимость давления насыщенного пара воды  $p_H$  от температуры,

$$p_H = p(T)$$

(разрешая относительно  $T$  — температуру кипения воды от давления  $T_{\text{кип}} = T(p)$ ), т. е. график, составляющий часть общей фазовой диаграммы воды, представленной на рис. 97.

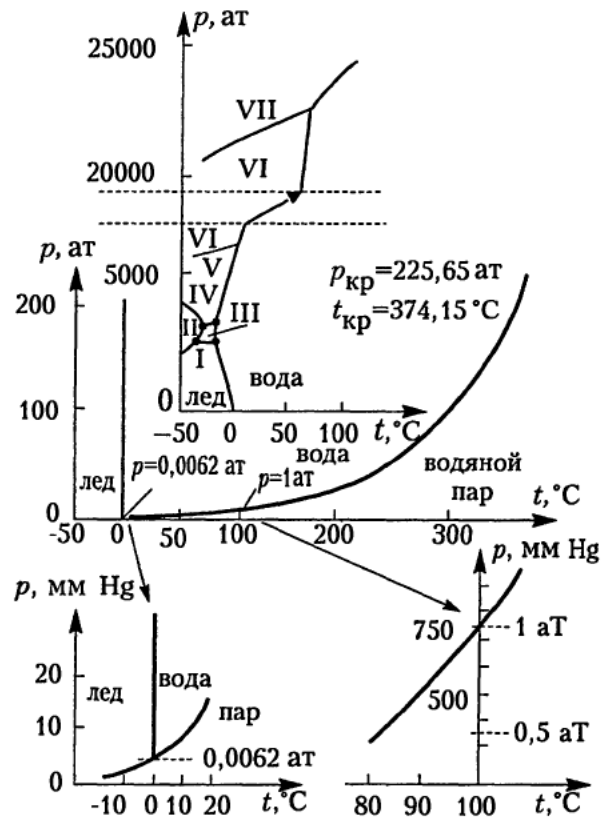


Рис. 97. Фазовая диаграмма воды и различных модификаций льда. Пересечение любой из линий раздела фаз сопровождается фазовым переходом 1-го рода.

Если число фаз  $n$ , находящихся в состоянии равновесия друг с другом более двух, то условие равновесия определится совокупностью попарных равенств химических потенциалов различных фаз, т. е.

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n.$$

Число этих попарных уравнений равно  $n - 1$ . Если же система не однокомпонентна, а состоит из  $k$  химически не реагирующих веществ, то такую строчку равенств надо написать для каждой компоненты. Число уравнений, определяющих равновесие такой  $n$ -фазной  $k$ -компонентной системы будет равно  $(n - 1)k$ . Переменных же, фиксирующих равновесное состояние такой системы, может оказаться больше: это — температура  $T$ , давление  $p$  и  $(k - 1)$  относительных концентраций компонент в каждой из  $n$  фаз, т. е. это  $2 + n(k - 1)$  параметров состояния. Разность этого числа переменных и числа уравнений, накладывающих на них связи, Гиббс назвал числом степеней свободы  $f$ , для которого сразу получаем

так называемое *правило фаз Гиббса*

$$f = 2 - n + k.$$

Так как понятие «степень свободы» в данном случае достаточно условно, приведем сразу два самых простых примера, проясняющих действие этого правила: чистая вода в двухфазном состоянии ( $k = 1$ ,  $n = 2$ ) — одна степень свободы,  $f = 1$  — это линия на  $p$ - $T$  плоскости, называемая кривой фазового равновесия; вода в состоянии трех фаз (лед, вода и водяной пар),  $k = 1$ ,  $n = 3$ ,  $f = 0$  — это точка на упомянутой плоскости, которая называется *тройной точкой*. Правило фаз исключает появление на фазовой диаграмме четверных и т. д. точек, что полностью согласуется с фазовой диаграммой воды, приведенной в качестве примера на рис. 97 (все точки — только тройные).

Во избежание недоразумений следует сразу отметить, что точка на  $p$ - $T$  плоскости (см. фазовую диаграмму на рис. 97), не лежащая на линии раздела фаз, фиксирует единственное термодинамическое состояние системы (газообразное, жидкое или одно из твердых), в то время как точка, расположенная на самой линии раздела фаз, не соответствует какому-либо единственному состоянию, так как, фиксируя двухфазное состояние системы, она не определяет количественного соотношения долей системы, находящихся в той или иной фазе, которое может непрерывно меняться при одних и тех же значениях  $p$  и  $T$  от нуля до 100% (в тройных точках необходимо уже говорить об относительных количествах вещества в каждой из 3-х фаз, например при  $t = 0^\circ\text{C}$  и  $p = 1$  ат — льда, воды и насыщенного водяного пара).

По своему характеру фазовые переходы, подчиняясь общему условию равновесия фаз  $\mu_1 = \mu_2$ , разделяются на несколько групп. Наиболее многочисленную их группу составляют такие фазовые переходы, для которых характерно наличие скрытой теплоты перехода (теплоты плавления, испарения, возгонки и т. д.), изменение плотности вещества и других макроскопических свойств системы.

Эти переходы, единственно известные вплоть до начала XX в., были впоследствии названы *фазовыми переходами 1-го рода*. В качестве примера можно вновь обратиться к рис. 97: термодинамический процесс, связанный с пересечением любой из линий изображенной на этом рисунке фазовой диаграммы соответствует именно фазовому переходу 1-го рода.

Основная трудность теории фазовых переходов — это получение кривой фазового равновесия  $p = p(T)$  и выяснения вопроса о том, как изменяются свойства системы при переходе через эту кривую. Конечно, вся эта информация содержится в функциях  $\mu_1(p, T)$  и  $\mu_2(p, T)$ , но химические потенциалы (как, впрочем, и энтропия, и ряд других часто используемых термодинамических величин) не измеряются непосредственно никакими приборами. Расчеты же, связанные с использованием модельных систем (например, определяемой уравнением Ван-дер-Ваальса или каким-либо другим подобного же типа), которые используются в учебной литературе, не всегда во всех своих деталях соответствуют реальной ситуации ввиду несостоятельности этих моделей именно в области фазовых переходов. В связи с этим естественный интерес вызывают такие термодинамические методы исследования фазовых переходов, которые связаны с использованием измеряемых в эксперименте величин. Первым (в историческом понимании) примером подобного подхода явилась работа, выполненная еще в 1834 году французским физиком Бенуа Клапейроном. Используя II начало термодинамики в форме теоремы Карно (т. е. еще до введения в теорию понятий энтропии и химического потенциала) он вывел формулу (в 1851 г. немецкий теоретик Рудольф Клаузиус придал ей окончательный общий вид), получившую название уравнения Клапейрона—Клаузиуса (см. ее вывод в § 10, п. 1), которая связывает значение производной  $dp/dT$  вдоль кривой фазового равновесия с измеряемыми физическими величинами — скрытой теплотой перехода  $q$  и скачком удельного объема  $v_2 - v_1$  (обе



удельные величины в расчете на одну частицу системы или на моль вещества)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}$$

С математической точки зрения — это дифференциальное уравнение кривой, определяемой условием  $\mu_1 = \mu_2$ , и после его дифференцирования из этого условия вытекающее. Если использовать экспериментально полученные величины  $q$ ,  $v_2$  и  $v_1$  как функции  $T$  и  $p$ , то это уравнение можно в принципе решить, получив в результате кривую фазового равновесия  $p = p(T)$ , не располагая явными выражениями для химических потенциалов обеих фаз.

Для фазовых переходов 1-го рода характерно, что в ряде случаев можно практически реализовать метастабильные состояния отдельных фаз, не укладывающиеся в условие  $\mu_1 = \mu_2$ . Например, если из обычной воды предварительно удалить все мельчайшие (до размера в несколько ангстрем) пузырьки обычно содержащиеся в воде воздуха, то при давлении  $p = 1$  ат ее можно перегреть выше  $100^\circ\text{C}$ : испарение происходит только с поверхности жидкости; из-за отсутствия пузырьков кипения, связанного с испарением в эти многочисленные пузырьки с последующим их ростом и всплыванием, не происходит. Если вода при  $0^\circ\text{C}$  чиста настолько, что в ней нет даже мельчайших кристалликов льда или иных твердых частичек, могущих служить центрами кристаллизации, то ее можно охладить на несколько градусов, переводя в состояние переохлажденной жидкости. Аналогично, если в водяном паре нет центров конденсации — капелек тумана или просто частиц пыли, на которых может конденсироваться вода, — то этот пар можно переохладить (довести до состояния перенасыщенного пара) ниже температуры конденсации. (Заметим, что «перегреть» лед невозможно, кристаллическая решетка разрушается точно при температуре плавления). Эти состояния реализуются не только в верхних слоях атмосферы и в облаках, но и в лабораторных установках,

например, в известном индикаторе элементарных частиц — камере Вильсона. Если через камеру, заполненную газом, пролетает частица (пришедшая из космоса, из ускорителя или из источника радиоактивного излучения), она оставляет за собой невидимый след ионов газа. Если газ находился в перенасыщенном состоянии, то этот ионный след мгновенно обрастает капельками тумана, что делает возможным зафиксировать этот трек с помощью фотокамеры, а затем по его параметрам (плотности капель, кривизне и т.д.) определить основные характеристики пролетевшей космической или какой-то иной частицы.

Равенство химических потенциалов  $\mu_1 = \mu_2$  не исключает ситуации, когда при фазовом переходе, который сопровождается резким изменением ряда макроскопических свойств системы, скрытая теплота перехода  $q$  равна точно нулю. Такие фазовые переходы были обнаружены, и их изучение началось уже только в XX веке. Если в уравнение Клапейрона—Клаузиуса мы подставим  $q = 0$ , то естественный на первый взгляд результат  $dp/dT = 0$  означал бы, что фазовая диаграмма на плоскости  $(p, T)$  в этом случае выглядела бы как  $p = \text{const}$ , чего в действительности не бывает. Это объясняется тем, что при фазовых переходах с  $q = 0$  не только числитель упомянутого уравнения обращается в нуль, но и знаменатель тоже, т.е. в случае  $q = 0$  мы имеем  $v_1 = v_2$  — никакого скачка плотности ( $n = 1/v$ ) системы, и дифференциальное уравнение для кривой фазового равновесия приобретает вид  $dp/dT = 0/0$ . Неопределенности типа «нуль, деленный на нуль» математики научились раскрывать очень давно. И если формула Клапейрона—Клаузиуса связана с однократным дифференцированием функций  $\mu_1(p, T)$  и  $\mu_2(p, T)$  (точнее, их разности  $\Delta\mu(p, T) = \mu_1 - \mu_2$ ) по переменным  $p$  и  $T$ , то теперь при раскрытии неопределенности появляются вторые производные от  $\Delta\mu$  по тем же переменным. Эту задачу решил австрийский физик Пауль Эренфест в 1933 году. Он показал, что в случае



$q = 0$ ,  $\Delta v = v_2 - v_1 = 0$  в числителе правой части дифференциального уравнения кривой фазового равновесия вместо  $q$  будет стоять скачок теплоемкости при постоянном давлении  $\Delta c_p = c_2 - c_1$ , а в знаменателе вместо  $\Delta v$  — скачок коэффициента изобарического расширения  $\Delta(\partial v/\partial T) = \partial(v_2 - v_1)/\partial T$ . Удовлетворяющие такому дифференциальному уравнению фазовой кривой переходы получили название фазовых переходов 2-го рода.

К сожалению, известен только один пример фазового перехода с  $q = 0$  и конечным скачком теплоемкости  $\Delta c$  — это переход при понижении температуры электронного газа в металлах из нормального в сверхпроводящее состояние при условии равенства нулю внешнего магнитного поля (в противном случае это будет стандартный фазовый переход 1-го рода). Характерный график зависимости теплоемкости от температуры в случае фазового перехода 2-го рода приведен на рис. 98. Так как в данном случае в описании состояния проводника помимо переменных  $T$  и  $p$  появляется еще магнитное поле  $H$ , то фазовая диаграмма будет иметь уже более сложный вид. Если учесть, однако, что влияние внешнего давления  $p$  на металл, являющийся твердым телом, практически незначительно (если только это не вызывает значительных деформаций самой кристаллической решетки), то диаграмма фазового равновесия

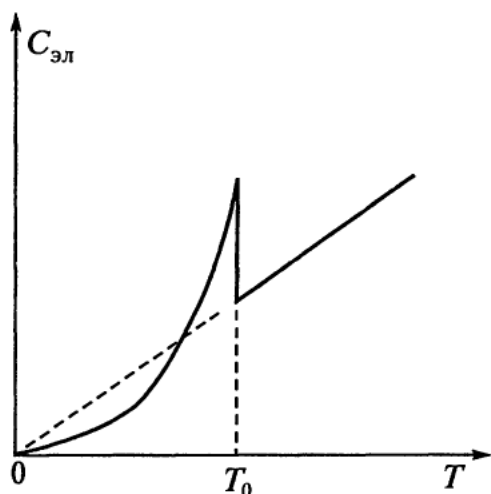


Рис. 98. Характер зависимости теплоемкости электронного газа от температуры ( $T_0$  — точка перехода в сверхпроводящее состояние)

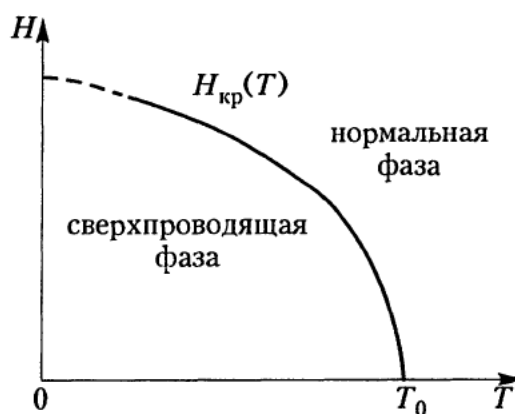


Рис. 99. Фазовая диаграмма проводника. Линия  $H_{кр}(T)$  разделяет нормальную и сверхпроводящую фазы. Ее пересечение в точке  $H = 0$ ,  $T = T_0$  сопровождается фазовым переходом 2-го рода.

металла, способного переходить в сверхпроводящее состояние, становится в переменных  $H-T$  двумерной, см. рис. 99. Выше линии раздела фаз, представляющей график температурной зависимости напряженности критического магнитного поля  $H_{кр}(T)$ , система находится в нормальном состоянии (т.е. с не равным нулю сопротивлением). Пересечение этой линии сопровождается фазовым переходом 1-го рода. Только в случае  $H = 0$  в точке  $T_0$  (т.е. только в одной точке границы раздела фаз) ее пересечение сопровождается фазовым переходом 2-го рода с конечным скачком теплоемкости  $\Delta c$  (см. рис. 98).

Однако в природе существуют фазовые переходы, которые несмотря на отсутствие скрытой теплоты перехода ( $q=0$ ) не укладываются в эренфестовскую схему переходов 2-го рода. Примерами таких переходов могут служить переход жидкого гелия  $He^4$  из нормального в так называемое сверхтекучее состояние (ниже температуры  $T_0 = 2,177$  К), переход ферромагнетика при повышении температуры выше точки Кюри в парамагнитное состояние, переход упорядоченного бинарного сплава типа  $CuAu$  (или  $ZnCu$ ) — упорядоченного в смысле чередования атомов меди и золота (или меди и цинка) в кристаллической решетке — в неупорядоченное состояние и т.д. Характерным для этих переходов

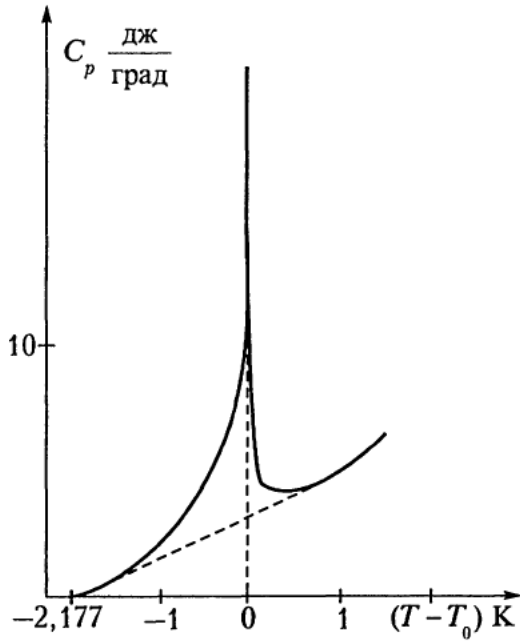


Рис. 100. Температурная зависимость теплоемкости жидкого гелия в области  $0 < T < 4$  К

является то, что они не сопровождаются конечным скачком теплоемкости, ее температурная зависимость имеет характерный  $\lambda$ -образный вид (см. рис. 100) (отчего эти переходы и получили название *фазовых переходов  $\lambda$ -типа*) с бесконечным ее значением в точке фазового перехода  $T = T_0$ . Приведем здесь также и фазовую диаграмму для основного изотопа гелия  $\text{He}^4$  (см. рис. 101), которая достаточно своеобразна по крайней мере в двух отношениях. Прежде всего, так как жидкий гелий при давлении  $p < 26$  ат остается жидким вплоть до абсолютного нуля температуры, то область твердой фазы не имеет границы с газообразной (в отличие, например, от воды и др.). Уникальной же особенностью этой диаграммы является то, что область жидкой фазы разделена надвое линией, пересечение которой сопровождается фазовым переходом  $\lambda$ -типа.

Если ввести безразмерную величину  $\tau = (T - T_0)/T_0$ , характеризующую отклонение температуры  $T$  от точки фазового перехода  $T_0$ , то особенность теплоемкости в непосредственной близости к точке  $\lambda$ -перехода можно попробовать описать степенной зависимостью от  $\tau$  вида  $c = a|\tau|^{-\alpha}$ , где  $|\tau| \ll 1$ , а величины  $a$  и  $\alpha$  при  $\tau > 0$  и  $\tau < 0$  могут иметь неодинаковые значения. Заметим сразу, что степень

роста теплоемкости при  $\tau \rightarrow 0$  не может быть произвольной. В дополнительном § 13, п. 1 мы установили дифференциальную связь теплоемкости  $c_V$  с энтропией, согласно которой  $\partial s/\partial T = c_V/T$ , что при переходе к переменной  $\tau$  с помощью соотношения  $T = T_0(1 + \tau)$  дает  $\partial s/\partial T = c_V/(1 + \tau)$ . В области  $\tau \rightarrow 0$ , когда, опуская коэффициенты,  $c \sim \tau^{-\alpha}$ , для энтропии получаем  $s - s_0 \sim \tau^{-\alpha}$ , где  $s_0$  — энтропия системы при  $T = T_0$  (т. е. при  $\tau = 0$ ), что и определяет область допустимых значений показателя  $\alpha$ :  $0 \leq \alpha < 1$ . В теоретических выкладках такое откровенно феноменологическое степенное представление особенности теплоемкости весьма удобно (излюбленная аппроксимация для степени роста теплоемкости  $\alpha \sim 1/8$ ), оно позволяет методами термодинамики рассчитать предельное при  $\tau \rightarrow 0$  поведение не только энтропии, но и других характеристик системы (в частности, оказывается, что при  $\tau \rightarrow 0$   $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2 \sim \tau^{2-\alpha}$ , в то время как для фазовых переходов 1-го рода  $\Delta\mu \sim \tau$ , а для 2-го рода  $\Delta\mu \sim \tau^2$ ). Однако тщательнейшие измерения теплоемкости гелия (вплоть до значений  $|T - T_0| \sim 10^{-6}$  К) убедительно подтвердили другую зависимость теплоемкости от  $\tau$ , именно, логарифмическую  $c \sim a|\ln \tau|$ , которая в математическом отношении при  $\tau \rightarrow 0$  тоже представляет сингулярность,  $|\ln \tau|_{\tau \rightarrow 0} \rightarrow \infty$ , но более слабую, чем степенная

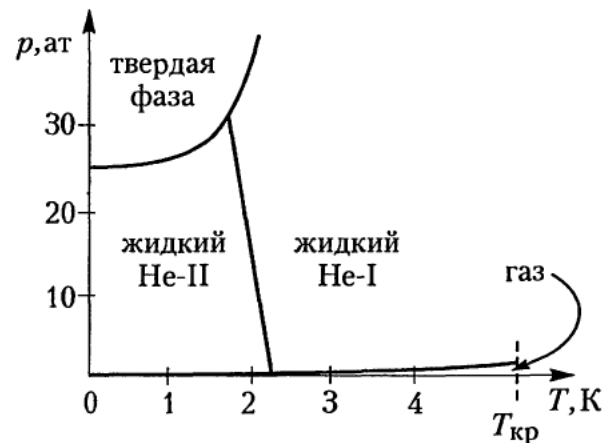


Рис. 101. Фазовая диаграмма гелия  $\text{He}^4$ . Пересечение линии раздела сверхтекучей фазы (He-II) и нормальной фазы (He-I) сопровождается фазовым переходом  $\lambda$ -типа

( $|\ln \tau|/|\tau|^{-\alpha} = |\tau|^\alpha |\ln \tau| \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow 0$ ). Так как характер  $\lambda$ -особенности теплоемкости допускает не только степенную, логарифмическую, но и любую другую интегрируемую (это, как мы указали выше, необходимо для существования в точке фазового перехода  $\tau = 0$  энтропии  $s_0$ ) зависимость от  $\tau$ , то вопрос о реальном ее виде до сих пор остается дискуссионным. К сожалению, микроскопической теории, объясняющей указанное выше поведение теплоемкости в окрестности  $\lambda$ -точки, пока еще никто не построил. Имеется только один частный пример модельной системы (кстати, достаточно формальной — плоская квадратная решетка из магнитных моментов, каждой из которых взаимодействует только со своими ближайшими соседями), для которой методами статистической механики удалось осуществить точный расчет теплоемкости (решение Онсагера, 1954 г.), — ее особенность в точке фазового перехода оказалась логарифмической. Попытки обобщить и так очень сложную методику Онсагера на более реалистические модели успеха не имели. В связи с этим становится понятным усилившийся во второй половине XX в. интерес к полуфеноменологическим теориям фазовых переходов.

Еще в 1907 г. французский физик Пьер Вейсс предложил рассматривать ферромагнитное состояние магнетика как следствие возникающего в нем внутреннего (называемого молекулярным) магнитного поля, которое поддерживает состояние спонтанной намагниченности элементарных магнитных моментов, из которых состоит система, ориентируя их в одном направлении, и в то же время этими же упорядоченными моментами и создаваемое. При повышении температуры это поле и связанная с ним упорядоченность магнитных моментов уменьшается и в точке Кюри  $T = T_0$  спонтанная намагниченность исчезает — магнетик переходит в парамагнитное состояние, характеризующее хаотической ориентацией элементарных магнитных моментов. Теория молекулярного поля Вейсса качественно правильно описывает проис-

ходящие в ферромагнетике явления, но фазовый переход в точке  $T_0$  оказался не  $\lambda$ -типа, как на самом деле, а только 2-го рода. В 1937 г. Л. Д. Ландау, рассматривая системы вблизи точки фазового перехода, когда фактор упорядочения системы (в магнитной системе — это спонтанная намагниченность) очень мал и может служить параметром разложения по его степеням, обобщил и развил эти представления применительно к другим системам с фазовым переходом (но они все равно остались переходами 2-го рода).

Дальнейшее обобщение теории было связано с введением в качестве основных характеристик фазовых переходов так называемых критических индексов (или показателей), указывающих только характер изменения ряда термодинамических величин (но не их абсолютные значения) в непосредственной близости к критической точке (т.е. при  $\tau \rightarrow 0$ ). Это, прежде всего, поведение теплоемкости магнетика в случае отсутствия внешнего магнитного поля  $H = 0$ ,  $C \sim |\tau|^{-\alpha}$  (критический показатель  $\alpha$  характеризует особенность  $\alpha$ -выброса теплоемкости системы при  $T \rightarrow T_0$ ), поведение спонтанной намагниченности при подходе к точке фазового перехода (тоже при  $H = 0$ ),  $M \sim |\tau|^\beta$ , температурное поведение магнитной восприимчивости при  $T = \text{const}$ ,  $\lim_{H \rightarrow 0} (M/H)_T = \chi \sim |\tau|^{-\gamma}$ , и зависимость намагничения  $M$  от напряженности поля  $H$  в самой точке  $T = T_0$ ,  $M \sim H^{1/\delta}$ . Не обязательно выбирать для характеристики фазовых переходов именно эти четыре величины, этот выбор мог бы быть и другим, однако в научной литературе он утвердился повсеместно, как и выбор греческих букв для обозначения показателей их поведения при  $\tau \rightarrow 0$ . Означенное выше их асимптотически-степенное представление позволяет методами термодинамики определить асимптотическое же при  $\tau \rightarrow 0$  поведение и других характеристик системы. Следует заметить, однако, что значения введенных выше четырех степенных показателей не совсем произвольны, соотношения термодинамики накладывают на них определенные

связи (например,  $\alpha = 2 - 2\beta - \gamma$  и другие).

Так как для модели молекулярного поля Вейсса и для теории Ландау значения показателей оказались равными  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$ , т.е. никакого  $\lambda$ -перехода эти модели не описывают, то была предпринята их модернизация, которая настолько сблизила метод рассмотрения  $\lambda$ -переходов с описанием двухфазной системы типа газ—жидкость в непосредственной близости к критической точке, что образовалось как бы отдельное научное направление, рассматривающее эти явления совместно, использующее единые математические приемы и выявляющее некоторые черты подобия в их поведении при  $\tau \rightarrow 0$ . На этих вопросах мы кратко остановимся в следующем пункте данного параграфа.

## 6. Критические явления и гипотеза подобия

Как уже указывалось в § 10, п. 7 в связи с анализом уравнения Ван-дер-Ваальса и в дополнительном § 13, п. 5 (фазовые переходы), граница раздела жидкого и газообразного состояний системы на ее фазовой диаграмме в  $p$ — $T$  переменных (см. рис. 97 для воды и рис. 101 для гелия) имеет конечную точку, которая получила название критической. Для каждой конкретной системы значения критической температуры  $T_{кр}$ , критического давления  $p_{кр}$  и критической величины удельного  $v_{кр}$  (или молярного  $V_{кр} = N_0 v_{кр}$ ,  $N_0$  — число Авогадро) объема, связанного с  $T_{кр}$  и  $p_{кр}$  уравнением состояния  $p = p(T, v)$  (или критической величины плотности числа частиц  $n_{кр} = 1/v_{кр}$ ), являются характерными параметрами этой системы, которые измеряются и заносятся в таблицы физических величин.

Если подходить к критической точке вдоль границы раздела фаз, т.е. вдоль кривой фазового равновесия  $p = p(T)$ , то постепенно уменьшаются до нуля разность удельных объемов жидкости и газа (или разность плотностей этих фаз), скрытая теплота перехода из жидкости

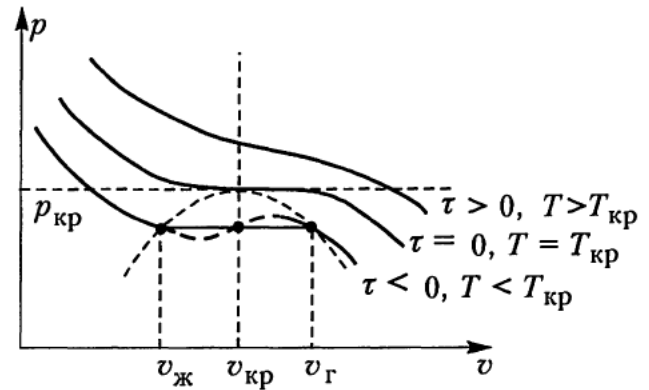


Рис. 102. Вид изотерм  $p = p(T, v)$  системы газ—жидкость в случаях  $\tau = (T - T_{кр})/T_{кр} > 0$ ,  $\tau = 0$  и  $\tau < 0$

в газ (см. рис. 42), коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела этих фаз (см. рис. 50) и т.д. В самой критической точке эта граница раздела вообще исчезает, фазы становятся неразличимыми, и при  $T > T_{кр}$  и любом значении давления (аналогично, при  $p > p_{кр}$  и любой температуре) существует только одна общая пространственно неупорядоченная (т.е. не связанная с образованием кристаллической решетки, характерной для твердого тела) газовая фаза. На рис. 102 представлен в укрупненном масштабе (фрагмент рис. 63) вид изотерм системы газ—жидкость в области, примыкающей к критической точке на  $(p-v)$ -диаграмме. Как видно из этого рисунка, критическая изотерма  $p = p(T_{кр}, v)$  в критической точке  $(p_{кр}, v_{кр})$  становится горизонтальной (как бы совпадает с изобарой  $p = p_{кр}$ ). В математическом отношении в этой точке производная  $(\partial p / \partial v)_T = 0$ , а сама точка является точкой перегиба, в которой вогнутость изотермы при  $v < v_{кр}$  переходит в ее выпуклость при  $v > v_{кр}$ . Так как теплоемкость изотермического процесса в соответствии с формулой  $\delta Q = C dT$  при положительном подводе тепла  $\delta Q > 0$  и постоянном значении температуры (т.е. при  $dT = 0$ ) формально равна бесконечности,  $C_T = \infty$ , то при приближении к критической точке теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  тоже обращается в бесконечность (т.к. в критической точке изобара совпадает с изотермой), образуя  $\lambda$ -выброс, напоминающий температурное поведение

теплоемкости при фазовых переходах  $\lambda$ -типа (см. § 13, п. 5).

Описанная выше ситуация, связанная с исчезновением границы между двумя фазами в системе газ—жидкость, практически полностью повторяется в некоторых жидких смесях с ограниченно растворимыми друг в друге компонентами. В них при определенных условиях может тоже возникнуть своеобразное двухфазное состояние: насыщенный раствор компонента  $A$  в «растворителе»  $B$  и насыщенный раствор  $B$  в «растворителе»  $A$ . Эти фазы имеют различную плотность, четкую границу раздела, и переход одного состояния в другое является фазовым переходом 1-го рода, аналогичным переходу из жидкой фазы в газообразную с отличной от нуля скрытой теплотой перехода. При повышении температуры плотности концентрированного и разбавленного растворов сближаются и при критическом значении  $T_{кр}$  становятся равными, граница раздела фаз исчезает и т. д. При  $T > T_{кр}$  растворимость компонент друг в друге ничем не ограничена (область «однофазных» состояний жидкого раствора). В качестве примера подобной ситуации можно привести раствор изотопа гелия  $He^3$  в основном его изотопе  $He^4$ , для которого критическая температура равна  $T_{кр} = 0,87$  К (этот раствор используется в качестве рабочего тела в рефрижераторе, построенном на принципе «испарения» концентрированного раствора в разбавленный, см. § 13, п. 3, посвященный проблеме низких температур).

В окрестности критической точки термодинамическая система проявляет в своем поведении определенные особенности, получившие название критических явлений. Наиболее характерные из них следующие: при приближении к критической точке увеличивается до бесконечных значений теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ , причем, характер роста  $C_p$  существенно зависит от пути, по которому система приближается к критической точке (например, вдоль изобары  $p = p_{кр}$  или вдоль изохоры  $v = v_{кр}$  и т. д.); увеличивается до бесконечных значений изотерми-

ческая сжимаемость системы  $(\partial v / \partial p)_T$ ; при подходе к критической точке со стороны более низких, чем  $T_{кр}$ , температур стремятся к нулю разность плотностей жидкости и газа, коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела этих фаз, скрытая теплота перехода; корреляционный радиус, т. е. расстояние между частицами системы, превышение которого делает эти частицы практически независимыми друг от друга (см. § 12, п. 2, а также рис. 77), увеличивается в тысячи раз и т. д. Все эти особенности непосредственно приводят к существенному росту флуктуационных отклонений системы от состояния термодинамического равновесия в окрестности критической точки, размеры флуктуирующих областей становятся сравнимыми с длиной волны света ( $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$ ), а так как эти флуктуации захватывают не только «надкритическую» газовую фазу, но и двухфазную область, представляющую дисперсную смесь жидкости и газа, то это в еще большей степени, чем флуктуации плотности в однофазной системе, вызывает сплошное помутнение системы и интенсивное рассеяние (одновременно и поглощение) не только падающего на систему пучка света (так наз. критическая опалесценция), но и ультразвука.

Последнее время в научной литературе характер аномального поведения параметров системы в области критической точки стали отмечать соответствующими степенями безразмерного параметра  $\tau = (T - T_{кр}) / T_{кр}$  (именно, только характер поведения, но не сами величины термодинамических параметров), стремящегося к нулю при подходе к критической точке. Эти степени стали называть критическими индексами (или критическими показателями). Так, поведение теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  при приближении к критической точке вдоль критической изохоры  $V = V_{кр}$  характеризуется индексом  $\alpha$ :  $C_V \sim |\tau|^{-\alpha}$ , который при  $T > T_{кр}$  и  $T < T_{кр}$  может иметь неодинаковые значения и может равняться нулю; скорость сближения удельных объемов газа и жидкости — индексом  $\beta$ :



$v_r - v_j \sim |\tau|^\beta$ ; характер возрастания изотермической сжимаемости — индексом  $\gamma$ :  $(\partial v/\partial p)_T \sim |\tau|^{-\gamma}$ , и т. д.

В связи с тем, что аналогичная процедура фиксации аномального поведения некоторых термодинамических величин оказалась удобной и была использована при рассмотрении  $\lambda$ -переходов (см. более подробно § 13, п. 5, посвященный фазовым переходам), возникла идея о подобии фазовых переходов  $\lambda$ -типа с критическими явлениями в системе жидкость—газ. Чтобы показать, насколько это соответствие формально, приведем пример сопоставления критического поведения двухфазной системы с особенностями ферромагнетика вблизи точки Кюри (обозначаемой ради однообразия символом  $T_{кр}$ ) — точки исчезновения при равном нулю внешнем магнитном поле  $H$  его спонтанной намагниченности  $M$ . Поведение теплоемкости ферромагнетика  $C_H$  при  $H = 0$  характеризуется тем же индексом  $\alpha$ :  $C_H \sim |\tau|^{-\alpha}$ , скорость исчезновения намагниченности  $M$  при  $T \rightarrow T_{кр}$  — тем же индексом, что  $v_r - v_j$ , т. е.  $M \sim |\tau|^\beta$  (отметим, что необходима особая сила воображения, чтобы усмотреть физическую аналогию между спонтанной намагниченностью, связанной с упорядочением элементарных магнитных моментов вдоль определенного направления, и двухфазным состоянием газ—жидкость), изотермическая магнитная восприимчивость  $\chi = (\partial M/\partial H)_T \sim |\tau|^{-\gamma}$  сопоставляется со сжимаемостью  $(\partial v/\partial p)_T$ , и т. д. Несмотря на чисто формальную аналогию критических явлений и особенностей фазовых  $\lambda$ -переходов, математическая обработка этой гипотезы подобия всех  $\lambda$ -переходов и всех критических явлений позволила на качественном уровне и с определенными оговорками описать эти явления с помощью единых математических приемов.

Предпринятая обработка уравнения Ван-дер-Ваальса и ряда ему подобных в области  $\tau \rightarrow 0$  привела к тому же «нулевому» результату для критических показателей ( $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$ ), что и для модели ферромагнетика Вейсса и ее

теоретического обобщения Ландау, т. е. в «критическом» отношении эти системы оказались полностью подобными. Так как все рассмотрение ограничивается лишь областью вблизи  $\tau = 0$ , то эти примеры хорошо укладываются в теорию Ландау, основанную на предположении о малости так называемого фактора дальнего порядка (в магнетике — это спонтанная намагниченность  $M$ , исчезающая в точке  $T = T_{кр}$ , в системе газ—жидкость — это разность удельных объемов  $v_r - v_j$ , непосредственно ни с каким «упорядочением» в двухфазной системе уже не связанная, в жидком гелии при переходе He-I—He-II в сверхтекучее состояние, см. § 13, п. 4, этот фактор связан с наличием бозе-конденсата в системе, который исчезает в точке  $\lambda$ -перехода, и т. д.). Но так как изначальная феноменологическая теория Ландау фазовых переходов никакого  $\lambda$ -перехода в себе не содержала ( $\alpha = 0$ ), то была предпринята ее существенная модернизация: во-первых, чисто феноменологическая операция такого видоизменения уравнений теории, чтобы эти критические индексы могли бы принимать любые наперед заданные значения (а при  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$  они снова становились бы уравнениями теории Ландау); во-вторых, была высказана гипотеза о подобии критического поведения всех термодинамических систем и всех переходов  $\lambda$ -типа со значениями критических индексов порядка  $\alpha \sim 1/8$ ,  $\beta \sim 1/3$ ,  $\gamma \sim 4/3$ ,  $\delta \sim 4,5$ ; в-третьих, для обеспечения правдоподобного в критической области поведения двухчастичной корреляционной функции, т. е. указанного уже нами резкого увеличения радиуса корреляции, пришлось ввести еще два критических индекса, а для описания быстроты исчезновения поверхностного натяжения на границе между фазами — еще один и т. д.; в-четвертых, была высказана идея, что масштабные преобразования, при которых структурными элементами становятся не отдельные узлы решетки, а целые макроскопические блоки этой системы, не меняют качеств самой системы и особенностей происходящего



в ней фазового перехода. Осуществление этих преобразований как бы отодвигает на второй план особенности динамического взаимодействия частиц системы или узлов дискретной решетки, выявляя общие особенности критического поведения системы в самой непосредственной близости к критической точке, и т. д. Развитие подобных идей вызвало во 2-й половине XX в. небольшой научный бум, который нашел даже признание Нобелевского комитета (премия 1982 года).

Следует заметить, однако, что описанный выше и только в общих чертах подход является откровенно феноменологическим — он в целом не основан на статистической теории, использующей распределение Гиббса, являющееся основной современной микроскопической теории равновесных систем. В связи с этим можно лишь говорить о возможности существования класса систем, которые удовлетворяют закону подобия и т. д., не забывая при этом, что известны примеры систем с фазовым переходом  $\lambda$ -типа, которые общим выводам феноменологической теории не удовлетворяют. Вся теория работает на использовании удобных

в аналитическом смысле степенных конструкций  $|\tau|^{-\alpha}$  и т. д., совершенно игнорируя другие типы особенностей (например, более слабой и наблюдаемой экспериментально логарифмической и т. д.), и, наконец, если в макроскопической своей части предположения, поэтапно вносимые в теорию, носят характер уточнения макроскопических же уравнений состояния, то внесение феноменологических предположений о структуре корреляционных функций — объекта микроскопической теории — выглядит уже скорее как вариант пробного посыла, непосредственно не подтверждаемого на уровне статистической теории равновесных систем.

Отметим в заключение, что ряда характерных для критических явлений эффектов в области  $\lambda$ -переходов не обнаруживается, например, при  $\lambda$ -переходе жидкого гелия из нормального в сверхтекучее состояние: никакой критической опалесценции в системе не наблюдается, жидкость все время остается прозрачной, а сам  $\lambda$ -переход (как и другие  $\lambda$ -переходы) происходит сразу во всем объеме системы.

В предыдущих параграфах мы рассмотрели достаточно широкий круг проблем, касающихся физики явлений, связанных с тепловым движением в макроскопических системах. Это прежде всего чрезвычайно важные в каждой теории и особенно в молекулярной физике постановочные вопросы. Из них необходимо отметить особую важность определения объекта теоретического исследования как термодинамической системы, физических ограничений теории, аксиоматики макроскопической теории (начала термодинамики). В силу ограниченности математических возможностей прикладные вопросы касались в основном идеальных систем. По той же причине и в микроскопической теории нам пришлось ограничиться в основном проблемами, связанными с использованием простейшего из статистических распределений — классического распределения Максвелла—Больцмана.

Не рассчитывая на особо подготовленного в математическом отношении читателя, автор счел необходимым ввести в текст пособия целый ряд математических дополнений, касающихся некоторых технических приемов, без использования которых молекулярная физика не имела бы права называться наукой. Изложение этих вопросов достаточно схематично, неполно и носит явно ознакомительный характер. Те читатели, которые знакомы с основами математического анализа, могут эти дополнения проигнорировать, а те из них, кого раздражает вынужденная (к сожалению) неполнота и нестрогость изложения этих вопросов, могут обратиться к соответствующим достаточно многочисленным руководствам. Среди этих дополнений следует особо от-

метить включенное в § 12 элементарное изложение основных понятий теории вероятностей, без использования которой невозможно сформулировать аппарат ни статистической физики, ни квантовой механики.

Остановимся теперь на тех проблемах молекулярной физики, которые ввиду их достаточной сложности не нашли своего отражения в данном пособии, а также на тех, которые разрабатываются в настоящее время или еще ждут своего рассмотрения.

### 1. Теория равновесных систем

В теоретическом плане этот раздел статистической физики нашел свое завершение на рубеже XX века в работах Джозайи Гиббса. Рассмотренное нами в § 12 распределение Максвелла — это лишь частный случай распределения Гиббса. Но несмотря на теоретическую законченность равновесной теории, до конца ее методами удалось рассмотреть в основном только идеальные системы, а системы взаимодействующих частиц (т.е. реальный случай) — уже в приближениях, основанных на разложениях по характерному для каждого конкретного случая малому параметру (например, теория разреженных газов, теория систем с кулоновским взаимодействием). За пределами точного теоретического рассмотрения остались такие важные вопросы равновесной теории, как теория фазовых переходов, теория критических явлений. На полуфеноменологическом уровне в этой области были успехи, даже достигшие уровня, отмеченного Нобелевской премией, но последовательной

микроскопической теории фазовых переходов к настоящему времени еще нет.

Особо стоит остановиться на проблемах квантовой статистической физики. Значительные успехи в этой области относятся к 50–60 годам XX в. и связаны с микроскопическим объяснением таких существенно квантовых эффектов, как сверхтекучесть жидкого гелия и сверхпроводимость металлов. Основная трудность, которую удалось преодолеть, состояла в том, что эти явления невозможно в принципе объяснить исходя из модели идеальной системы. Следует отметить, однако, что учет взаимодействия частиц, необходимый для объяснения этих явлений, производился в достаточно модельном варианте, допуская корректное рассмотрение всей проблемы в целом (но с неизбежной потерей ряда частных). Теория, основанная на реалистических моделях, очень сложна благодаря этим «частностям» и в настоящее время далеко не разработана.

Во второй половине XX века в связи с мощным развитием компьютерных методов появились надежды на преодоление аналитических трудностей теории. Надежды на прогресс были связаны не только с тем, что с помощью вычислительной техники можно брать не берущиеся на бумаге интегралы и решать не решаемые аналитическими методами интегро-дифференциальные уравнения, а главным образом с разработкой так называемых «методов молекулярной динамики», в основу которых закладываются не статистические проблемы, связанные с использованием функций распределения, метода Гиббса и т. д., а изначальная механическая модель (частицы с определенным заданным динамическим взаимодействием друг с другом) с последующим решением уравнений механики и расчетом средних (по определенному интервалу времени) величин. Были просчитаны некоторые частные задачи, но к какому-либо научному «перевороту» это не привело. Характерно другое: производя на основе законов механики расчет системы из не очень большого числа «частиц»

(в силу ограниченности возможностей как машин, так и работающих на них операторов), т. е. решая откровенно динамическую задачу, каждый раз приходится убеждаться в правильности и своеобразной устойчивости как результатов, получаемых методами статистической механики, так и ее основополагающих концепций.

## 2. Теория неравновесных систем многих частиц

В теоретическом плане эта часть статистической физики очень сложна и разработана не до конца. Трудности возникают уже на начальном этапе исследований при составлении для соответствующих функций распределения, зависящих от времени, замкнутых кинетических уравнений. Даже полученные в очень частных случаях, эти уравнения очень сложны для математической их обработки. Более или менее успешно удается провести исследование в случаях, когда неравновесная функция распределения мало отличается от равновесной (например, от максвелл-большцмановской) конструкции, т. е. когда можно свести исследование исходного нелинейного уравнения к линеаризованному по отношению к малому отклонению неравновесной функции распределения от равновесной. При этом теряется возможность на кинетическом уровне рассматривать явления, связанные с большими амплитудными скачками плотности, температуры и т. д., что характерно для процессов типа ударных волн. Нелинейная теория, необходимая при исследовании не только этих проблем, но и явлений, связанных с возникновением в системе устойчивых структур с одной стороны и так называемого динамического хаоса с другой, требует для своего развития разработки специальных математических методов.

Интересны проводимые в последние десятилетия машинные эксперименты над несложными модельными системами. И опять, как и в п. 1, здесь важны оказались не практические выводы, а легко обнаруживаемое соответствие кинетики

механической системы некоторого числа (до сотни) взаимодействующих «частиц» с теми общими выводами, которые следуют из статистических методов исследования подобных систем: общее стремление системы к состоянию термодинамического равновесия, установление максвелловского распределения через время порядка среднего времени свободного пробега и т. д.

### 3. Тепловые шумы и случайные процессы

Окружающие нас предметы — это в основной своей массе системы многих тел. Вследствие происходящего в них теплового движения буквально все их характеристики, включая даже такие «механические», как размеры и масса, флуктуируют около своих средних значений. И наоборот, каждый из окружающих нас предметов испытывает на себе нерегулярное воздействие со стороны окружающей его среды и других предметов. Теоретическое рассмотрение эффектов этого случайного воздействия на систему, а также и свойств самого этого воздействия, составило целый раздел теории, примыкающий к молекулярной физике и разившийся в отдельную математическую науку. Сюда входит и теория флуктуаций термодинамических величин, и проблемы «блуждания» макроскопических объектов под воздействием случайной силы (брауновское движение), и тепловые шумы в электрических цепях, в измерительных приборах и самых сложных установках вплоть до ускорителей частиц. Все это задачи большого практического значения.

Интересно отметить еще одно немаловажное обстоятельство: с учетом принципиально неистребимого теплового шума окружающих нас тел задачи механики, электродинамики и т. д. теряют свою изначальную «чистоту», например, в рассматриваемой нами в приложении § 12, М-2 задаче о шарике, скатывающемся с наклонной плоскости, расположенной под углом  $\alpha$  к горизонту, флуктуирует все — и шарик, и плоскость, и угол  $\alpha$ , так

что получаемый согласно теории однозначный ответ о местонахождении шарика оказывается размазанным вследствие случайного воздействия на систему со стороны всех элементов данной установки. Практически же исследователей интересует не только то, как «расширяется» вследствие случайного воздействия какая-либо траектория, а в некотором смысле обратная задача: шумы как правило вредны, из-за них происходит потеря информации, и технические задания требуют разработок не только методов снижения уровня шумов (самый простой из них — понижение температуры всей установки), но и методов достоверного выделения регулярного сигнала из общего шумового фона, фиксируемого каким-либо прибором. И в этой области есть впечатляющие результаты — вспомним хотя бы полученные с помощью ЭВМ расшифровки слабых и достаточно «загрязненных» шумами спутниковых сигналов, доставивших нам сведения о далеких планетах и включающих даже мелкие детали их рельефа.

### 4. Реальная структура молекул

Во многих теоретических расчетах, связанных с исследованием неидеальных систем (в теории неидеальных газов, в теоретических попытках исследовать природу жидкого состояния), потенциал взаимодействия частиц друг с другом (например, с номерами 1 и 2) выбирается в виде  $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  — центрального взаимодействия (т. е. зависящего от модуля расстояния между частицами), а для функции  $\Phi(R)$  выбирается какая-либо конкретная модель (см. § 3), реалистическая (см. рис. 1) или упрощенная типа упругих шариков (см. рис. 2). Ясно, что подобная аппроксимация взаимодействия частиц пригодна лишь для газов и жидкостей из одноатомных сферически симметричных молекул типа атомов инертных газов (He, Ne, Ar). В ряде расчетов частицы вообще полагаются точечными, а при рассмотрении некоторых задач квантовой статистики для преодоления математических трудностей приходится подчас

прибегать к таким моделям взаимодействия частиц, которые нельзя перевести в обычное координатное пространство, с тем чтобы сопоставить ему какой-либо «потенциал»  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Оставляя эти проблемы нелокального взаимодействия за пределами наших возможностей, рассмотрим с целью продемонстрировать круг возникающих проблем на совсем качественном уровне только один пример классической системы из несферических молекул: привычная нам вода и структура  $\text{H}_2\text{O}$  в качестве частицы статистической системы. То, что  $\text{H}_2\text{O}$  — не шарик, видно уже из химической формулы.

Объемная структура свободной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  представлена на рис. 103. В центре — ядро двухвалентного иона  $\text{O}^{--}$ , в нижних углах кубика — два иона  $\text{H}^+$ , в верхних — два отрицательно заряженных веретенообразных выступа электронной оболочки молекулы. В целом в электрическом плане эта рогатая структура сбалансирована. Если бы ион кислорода располагался точно в центре куба, то угол  $\alpha$  между водородными связями был бы равен  $\alpha = 2 \arctg \sqrt{2} \cong 109,43^\circ$ . На самом деле он немного меньше,  $\alpha \cong 104,5^\circ$ . Углы между «рогами» жестко не фиксированы, в зависимости от окружения молекула может деформироваться. Наличие у нейтральной в целом молекулы растопыренных электрически заряженных «щупалец» с одной стороны в значительной мере затрудняет теоретическое рассмотрение проблемы воды (модельным потенциалом  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  уже не обойтись, кроме

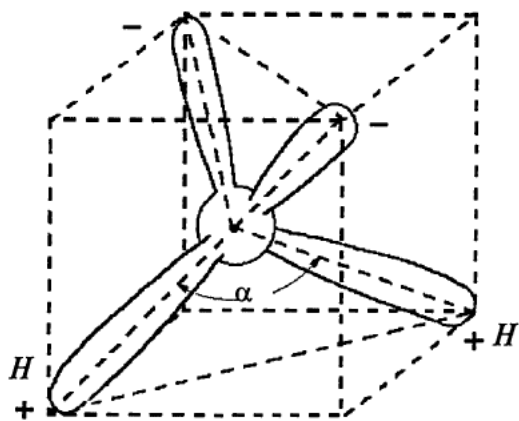


Рис. 103. Геометрическая конфигурация свободной молекулы воды

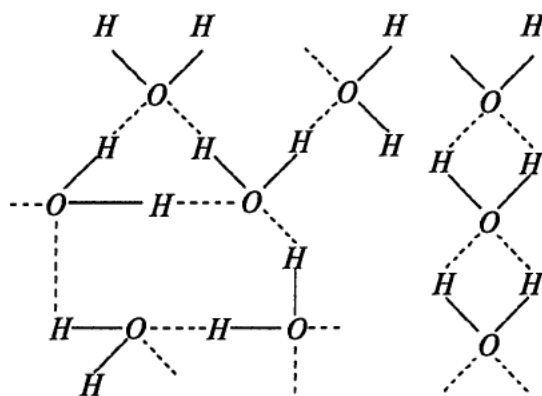


Рис. 104. Структура межмолекулярных образований в жидкой воде

того, как указывалось выше, геометрия молекулы не фиксирована), с другой — с молекулярной точки зрения становится понятным целый ряд ее особенностей.

В частности, эта структура объясняет возникновение на основе электростатического притяжения макроскопических долгоживущих межмолекулярных образований в жидкой воде, примеры которых изображены в условной плоской манере на рис. 104 (пунктирными линиями изображены электронные «рога», сплошными — водородные). Несложно представить себе, как реагируют эти структуры на появление в воде примесей кислот и растворимых солей, существенно изменяющих ее электропроводящие свойства.

Несимметричность молекул воды объясняет и особенности теплового движения ее молекул. Вода — это плотная жидкость, в которой среднее расстояние между молекулами почти совпадает с их размерами. Изображая систему в еще более условной манере (отмечая точками только расположения атомов кислорода) для мгновенного расположения молекул воды мы получили бы картину типа приведенной на рис. 105, которая с первого взгляда напоминает случайное расположение точек. Чтобы эффект был более отчетлив, предположим, что температура воды близка к  $0^\circ\text{C}$ . Так как смещения каждой из молекул в значительной степени стеснены соседними молекулами, в своем тепловом движении несимметричные молекулы «укладываются»



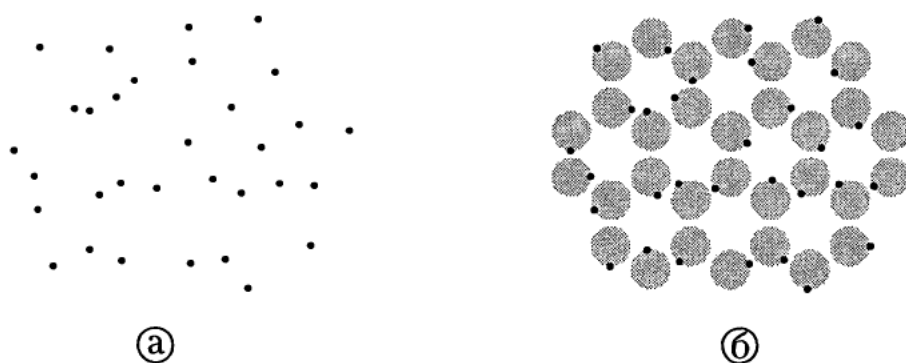


Рис. 105. Мгновенное (а) и усредненное (б) положения молекул воды

так, чтобы это движение было наиболее свободным, и если за точками с рис. 105, а понаблюдать какое-то время, то выяснится, что они не разгуливают свободно по системе, как это происходит в газовой фазе, а хаотично двигаются в небольших областях, заштрихованных на рис. 105, б (на нем же воспроизведены и «точки» с рис. 105, а), которые в совокупности уже образуют правильную геометрическую структуру (хотя это еще не лед), которая с повышением температуры становится все более размытой. Так что разговоры, распространяемые в популярной литературе, о том, что вода имеет память и что талая вода отличается от прокипевшей и остывшей и т. д., имеют некоторое основание.

Но молекулы воды — это относительно простая конструкция, и уже она создает достаточно проблем на уровне молекулярной физики (мы коснулись лишь двух, а это даже не вершина айсберга). С переходом к более сложным соединениям появляются все новые и новые особенности систем, требующие своего объяснения на молекулярном уровне.

Особенно интересны и трудны исследования систем, составленных из макромолекул, состоящих из тысяч атомов. Перечислим только некоторые важнейшие проблемы, связанные непосредственно с подобными системами. Прежде всего, необходима расшифровка их структур. Это как правило комплексные физико-химические исследования с применением современной вычислительной техники. Выявленные структуры достаточно разнообразны: спирали, клубки,

волокна, ленты и т. д. Расшифровка пространственного расположения отдельных звеньев в макромолекулах очень важна не только для понимания ряда их особенностей, но и для моделирования высокомолекулярных соединений с определенными направленными свойствами, столь необходимыми в медицине, биологии и т. д. Расшифровка же переносящих наследственные признаки спиральных молекул ДНК необходима не только при создании хотя бы начальных основ генной инженерии, но и в расследованиях по линии криминалистики.

Являясь в большинстве своем элементами биологических объектов, каждая из гигантских молекул представляет собой систему многих частиц, и она начинает проявлять свойства, характерные для статистических систем (например, в некоторых из них возможны подобию фазовых переходов, в некоторых имеется газ обобществленных электронов, как в металлах). С практической точки зрения в этой области очень важно понимание механизмов явлений переноса, существенно отличающихся от тех, которые характерны для газов. Например, перенос электронов вдоль молекулы провоцирует передачу сигнала по нервным волокнам, отдельный импульс, приводящий к скручиванию звеньев вдоль всей цепочки — с мышечным сокращением и т. д.

Отдельной строкой следует отметить явления упорядочения в системах из сложных молекул. Эти явления, как мы отмечали выше, характерны уже для воды, но в сложных системах эти явления



проявляются значительно ярче и визуальнее (вспомним циферблаты часов и табло калькуляторов на жидких кристаллах).

Если ко всему сказанному мы еще добавим явления, происходящие в макромолекулах под действием света (например, в хлорофиле), проблему действия ферментов и загадку обоняния, то все равно не исчерпаем всех проблем молекулярной физики макромолекул.

Наконец, кристаллические тела. В § 12, п. 8 мы рассмотрели «одноатомный» кристалл, в узлах пространственной решетки которого находилось только по одному атому. Такие системы в природе, конечно, есть. Но в значительно большем количестве встречаются случаи, когда в узлах кристаллической решетки находятся группы атомов (как бы целые молекулы). Например, зеленый берилл (в ювелирной практике — изумруд) в каждой ячейке содержит «молекулу»  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , привычная всем слюда (один из ее вариантов) —  $\text{KFe}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{F}_2$ , а кристалл турмалина, известного не только своей красотой, но и своеобразными оптическими свойствами —  $\text{NaMg}_3(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})\text{OHF}_4$  и т. д. вплоть до кристаллов из макромолекул. Так что и в твердом теле возникают проблемы, связанные с многоатомными структурами, рассматриваемыми методами молекулярной физики.

В твердом теле есть еще и своя специфическая проблема. Дело в том, что идеально чистых и идеально пространственно организованных кристаллов не бывает. Дефекты кристаллической решетки имеются всегда, примеси тоже неизбежны. Но оказалось, что в ряде случаев небольшие «примеси» приводят не к малым изменениям характеристик твердого тела, а существенно меняют свойства системы, это касается и изменений, происходящих с системой электронов, находящихся в твердом теле, и изменения его свойств как целого. И это все — тоже молекулярная физика.

## 5. Молекулярные проблемы экологии

Экология — это не только общественное движение. Есть совершенно конкретные научные проблемы, соединяющие исследования отдельных процессов, происходящих на молекулярном уровне, друг с другом и охватывающие пространства, соизмеримые с отдельными водоемами, обширными территориями, слоями атмосферы и т. д. Конечно, приходится моделировать реально происходящие в природе процессы и реально существующие между ними связи, но даже математический анализ такой простой модели, условно называемой «хищник—жертва», уже дает много в понимании цикличности явлений, происходящих в природе, их чувствительности к определенным факторам, вскрывает возможности для управления ими и т. д. Особую актуальность приобрели вопросы молекулярных процессов в атмосфере, ее загрязнения, вопросы динамики ее верхних слоев, озонового слоя, т. е. вопросы, имеющие глобальное значение. Рассмотрение этих серьезных экологических проблем на научном уровне с целью выработки реалистических рекомендаций по смягчению их остроты невозможно без проведения исследований на молекулярном уровне тех процессов, которые ответственны за сохранение на Земле условий, необходимых для нормального существования на ней жизни.

## 6. Проблема времени в механике и статистической физике

Время — одно из самых сложных понятий, неоднозначно воспринимаемое в разных сферах человеческой деятельности и в разных отраслях научных изысканий. В одних случаях это параметр, в других — динамическая переменная, в третьих — это только указание на направление, для философов — это тема для бесконечных раздумий, для историков — это дата, для служителей муз — это поэтический образ, а для всего живого течение времени воспринимается через рост и старение,

а его интервалы отсчитываются с помощью последовательных фиксаций положений какого-либо удачно выбранного объекта, будь то расположение светил на небосводе, часовой стрелки на циферблате, или с помощью эталонных электромагнитных колебаний (как это теперь принято). В рамках данного пособия мы можем обсуждать вопрос о времени только в связи с использованием этого понятия в отдельных разделах физических дисциплин.

Успех и результативность механики Ньютона были связаны не только с четкостью ее аксиом и замкнутостью исходных идей, но и с блестящим математическим оформлением ее на базе дифференциального исчисления. Немаловажную во всем этом деле роль сыграло то, что фигурирующее в теории время стало абстрактным понятием, для обозначения которого была выделена ось координат, вдоль которой можно было производить отсчеты  $t$  в любую сторону, как это обычно делается по отношению, например, к переменной  $x$  (с той только разницей, что  $\Delta t$  отсчитывается в секундах, а  $\Delta x$  — в сантиметрах). Если в момент  $t = t_0$  механическое состояние системы задано, то математический аппарат механики позволяет определить все состояния системы при  $t > t_0$  — в «будущем», а также и все ее состояния при  $t < t_0$  — в «прошлом» (мы рассматриваем здесь механику в чистом ее понимании, а не гибриды «механика» × «молекулярная физика» с тепловыделением, трением и т. д.). Наряду с успехами механики есть и потери. Главная из них связана с тем, что время  $t$ , став вровень с обычной координатой, утратило присущее ему по своей природе свойство постоянно и независимо от нас изменяться только в одну сторону: в механике будущее и прошлое принципиально не противопоставлены друг другу, аппарат теории в рамках своих аксиом допускает обращение  $t \rightarrow -t$ . Поэтому исследователь при решении какой-либо конкретной задачи сам должен дополнительно определить, что он считает «будущим» для своей системы.

Это ньютоновское понимание времени «по наследству» стало использоваться и в других разделах теоретической физики. К примеру, в электродинамике Фарадея—Максвелла отмеченная выше ситуация проявляется еще ярче: в задачах, связанных с проблемой излучения, приходится дополнительно (по отношению к исходным положениям теории) исключать те формально существующие решения, которые не соответствуют направленности физических процессов, наблюдаемых в природе (например, наряду с решениями, описывающими расходящиеся от источника возбуждений волны, существуют формально равноправные решения тех же уравнений, но типа сходящихся волн). Эти «нефизические» решения либо отбрасываются сразу, либо вводятся такие асимметричные по отношению ко времени граничные условия на бесконечности, которые не допускают их возникновения. Ограничимся этими примерами, хотя их число можно было бы и умножить.

Коренное отличие термодинамики и статистической физики, являющихся теоретической основой молекулярной физики, от механики (в обобщенном ее понимании) состоит в том, что асимметрия по отношению к направлению течения времени заложена в самих исходных положениях теории, и прежде всего — это нулевое начало и вторая часть II начала термодинамики. Вопрос о согласовании с первого взгляда противоречащих друг другу систем аксиом этих двух основных разделов теоретической физики возник сразу же после формулировки начал термодинамики. Его разрешение заняло период порядка столетия, сопровождалось острыми дискуссиями и было отнюдь не безболезненным. Только после утверждения динамического подхода к проблемам статистической физики, развитого Н. Н. Боголюбовым в работах 1946 года и далее, стало ясно, что, говоря о времени в механике и статистической физике, мы подразумеваем разные вещи: если в механике время  $t$  определяется в началах теории на эвристическом уровне как

единый динамический параметр системы во всех ее прошлых и будущих состояниях, то в статистической теории систем многих частиц, не отказываясь от механической природы молекулярного движения, мы должны говорить о последовательности релаксационных процессов, в результате каждого из которых теряется определенная часть информации о системе, и соответствующей последовательности шкал времени, каждая из которых, описывая динамику системы на данном этапе ее эволюции, является по отношению к предыдущей шкале более грубой, а величины, зависящие от этого времени, являются как бы сглаженными.

Рассмотрим на доступном нам качественном уровне процесс поэтапной эволюции на примере системы, состоящей из нейтральных молекул, в частности, системы типа воздуха при нормальных условиях ( $p = 1$  ат,  $t = 0^\circ\text{C}$ ). В соответствии с приведенными в § 12, п. 3 и 6 оценками и элементарными механическими представлениями в этой системе имеются по крайней мере две относящиеся к микроскопическому рассмотрению масштабные единицы времени: среднее время столкновения (время взаимодействия) двух частиц  $\tau_{\text{ст}} \sim 10^{-12}$  с и среднее время свободного пробега  $\tau_{\text{пр}} \sim 10^{-10}$  с. Учитывая это обстоятельство, рассмотрим, какими возможностями мы располагаем для описания эволюции выбранной нами системы.

1. Пусть  $t < \tau_{\text{ст}}$ . За интервал времени  $0 < t < \tau_{\text{ст}}$  в газе успеют произойти столкновения некоторого числа пар частиц, которые в момент  $t = 0$  были расположены друг по отношению к другу на расстояниях, меньших радиуса взаимодействия  $R_0$ , и векторы относительных скоростей которых были направлены в сторону сближения частиц. За время  $t \sim \tau_{\text{ст}}$  эти пары молекул, деформируя друг друга, сблизятся, а потом растолкнутся. Другие же частицы за это время лишь немного сместятся и на эти процессы столкновений практически не повлияют: если средняя скорость молекул (см. § 12, п. 3) порядка  $500$  м/с =  $5 \cdot 10^4$  см/с, то это смещение «свободно» двигающихся частиц имеет порядок не-

скольких ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 10^8$  см) или  $1/10$  части среднего расстояния между частицами газа. Процесс изменения состояния системы на этом этапе ее эволюции может быть описан только методами теоретической механики: для каждой пары сталкивающихся частиц помимо потенциала их взаимодействия  $\Phi(|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|)$  нужно задать начальные значения их скоростей  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$  до столкновения и прицельное расстояние, которое не должно превышать радиуса взаимодействия  $R_0$  (иначе частицы просто пролетят друг мимо друга), а затем решить задачу механики о рассеянии двух частиц друг на друге. На этом механическом этапе эволюции никаких статистических закономерностей пока еще не появилось. Однако специфика многотельной системы уже проявляется. Действительно, используя оценки § 12, п. 3, можно сказать, что за время  $\tau_{\text{ст}}$  в области системы с линейными размерами порядка средней длины свободного пробега  $\lambda \sim 10^{-6} - 10^{-5}$  см успеет произойти порядка сотни парных соударений, причем каждое из них — со своими начальными значениями скоростей частиц, прицельными расстояниями и т. д., со своими решениями, сдвинутыми по времени друг относительно друга и разнесенными пространственно. Ясно поэтому, что описание системы методами механики даже в локальной ее области с линейными размерами  $\sim \lambda$  по прошествии времени  $t \sim \tau_{\text{ст}}$  исчерпывает свою разумную целесообразность.

2. Пусть фиксируемые интервалы времени  $\Delta t > \tau_{\text{ст}}$ . Как мы отметили только что, за время  $\tau_{\text{ст}}$  в локальной области системы происходит достаточно много столкновений, и поэтому можно говорить, что по прошествии времени  $t > \tau_{\text{ст}}$  состояние этой области можно характеризовать не набором индивидуальных характеристик (координат и скоростей) находящихся в ней молекул, а уже вероятностью обнаружить в момент  $t$  частицу со скоростью из интервала значений  $(v, v + dv)$  (см. § 12, п. 1, 2), иными словами, по прошествии этого интервала времени становится оправданным использование функ-

ции распределения  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ , которая уже индифферентна по отношению к отдельным частицам системы и является общей характеристикой всей рассматриваемой системы. Отметим сразу, что эта характеристика зависит от времени, изменение которого  $\Delta t$  измеряется уже по более грубой по отношению к механической шкале, такой, что  $\Delta t$  (даже обозначаемое дифференциальным символом  $dt$ ) значительно превышает время «образования» функции распределения  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  с ее характерными вероятностными свойствами. Эта шкала времени называется кинетической шкалой, а эволюция системы в этой шкале описывается функцией распределения  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ , для которой выводятся уравнения, называемые кинетическими. Первое из таких уравнений для газа из нейтральных частиц было написано Людвигом Больцманом в 1872 году. Из сказанного ясно, что использовать получаемые на кинетическом уровне результаты для описания исключительно механических особенностей системы, проявляющихся на первом этапе ее эволюции, когда  $t < \tau_{ст}$ , уже нельзя, так как при переходе к огрубленному с точки зрения механики описанию состояния системы, когда по существу теряется понятие индивидуальных и перенумерованных частиц, теряется и огромная доля информации о системе: в механике состояние системы описывается набором координат и скоростей каждой из  $N$  частиц ( $6N$  перенумерованных, зависящих от времени), в кинетической теории — функциями распределения, зависящими от времени и всего от нескольких координатных и скоростных аргументов (в простейшем случае — одной функцией  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ , зависящей помимо  $t$  только от шести аргументов  $x, y, z; v_x, v_y, v_z$ ).

Дальнейшая эволюция имеет характерную общую особенность: по прошествии времени порядка  $\tau_{пр}$  в локальной области системы, имеющей объем  $\lambda^3$ , произойдет, как мы уже подсчитали ранее, порядка  $10^4$  взаимодействий частиц разреженного газа, а это значит, что в этой локальной области

как бы «сварится» термодинамическое состояние с определенным значением не только плотности числа частиц  $n(t, \mathbf{r})$ , но и определенной средней энергией частиц (т. е. с определенным локальным значением удельной внутренней энергии  $\varepsilon(t, \mathbf{r})$ ), а значит и с определенными локальными значениями температуры  $\theta(t, \mathbf{r})$ , давления  $p(t, \mathbf{r}) = p(\theta, n)$ , удельной энтропии  $s(t, \mathbf{r}) = s(\theta, n)$  и т. д. Если наша система классическая (неквантовая), то указанное выше обстоятельство означает, что функция распределения  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  к исходу времени  $t \cong \tau_{пр}$  приобрела в основной своей части структуру максвелловского распределения (см. § 12, п. 2) с зависящими от времени локальными значениями температуры, плотности и средней скорости перемещения данного локального участка системы  $\mathbf{u}(t, \mathbf{r}) = \bar{\mathbf{v}}$ .

3. Пусть теперь фиксируемые интервалы времени  $\Delta t > \tau_{пр}$ . Как мы отметили только что, за время  $\tau_{пр}$  в системе образуются локальные термодинамические характеристики, и поэтому естественно описывать состояние системы и ее эволюцию с помощью локальных значений  $n(t, \mathbf{r})$ ,  $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$  и  $\theta(t, \mathbf{r})$  (или  $\varepsilon(t, \mathbf{r})$ ). Это означает, по существу, отказ от учета молекулярной структуры газа и переход к описанию его как сплошной среды. Система уравнений для указанных выше величин традиционно называется уравнениями гидродинамики (хотя в нашем случае они должны были бы описывать разреженный газ), и они были составлены на основе законов Ньютона для кусочка непрерывной среды еще во времена Даниила Бернулли и Леонарда Эйлера (1755 г.), т. е. задолго до возникновения научных кинетических представлений и самой молекулярной физики. Фигурирующее в этих уравнениях время  $t$  по сравнению с этапами 1 и 2 меняется так «медленно», что любое его приращение  $\Delta t$ , обозначаемое даже дифференциальным символом  $dt$ , должно значительно превышать масштабную величину  $\tau_{пр}$  (т. е. фигурирующие в этой теории переменные величины в смысле зависимости от времени как бы дважды сглажены по

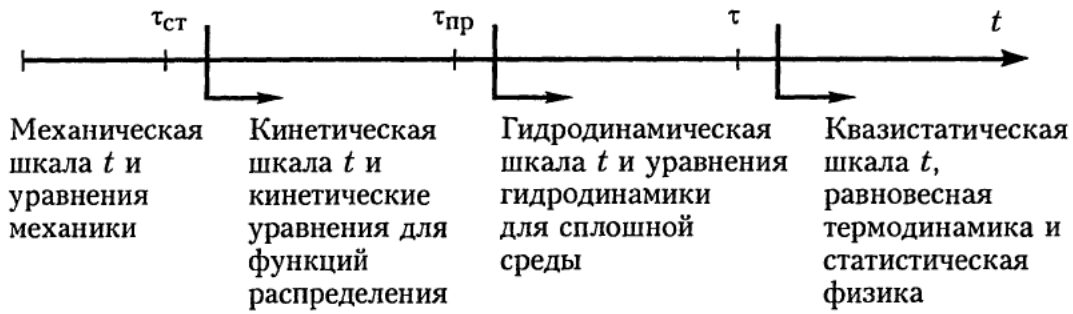


сравнению с их зависимостью от исходного «механического» времени  $t$ ). Эти уравнения с развитием механики сплошных сред были впоследствии уточнены, включили в себя процессы диффузии, теплопроводности и т. д., причем соответствующие коэффициенты переноса  $D$ ,  $\kappa$  и др. естественным образом определились с помощью функции распределения (как это у нас в § 12, п. 6 было представлено в простых частных случаях), т. е. уравнения гидродинамики объединились с кинетическим уравнением для функции распределения  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ , образовав единую замкнутую систему уравнений, аналитическое исследование которых составляет одну из труднейших проблем математической физики.

Гидродинамический этап эволюции системы имеет еще одну отличительную особенность по сравнению с этапами 1 и 2. В рассмотренных нами ранее случаях характерная для них ситуация развивалась в локальной области системы с линейными размерами порядка  $\lambda$ . Границы самой системы (ее стенки и проч.) были где-то далеко и совершенно не влияли на эволюционные процессы, происходящие в течение короткого времени, не превышающего  $\tau_{\text{пр}} \sim 10^{-10}$  с в какой-либо из областей внутри системы. Теперь же все по-другому: в дополнение к уравнениям гидродинамики должен быть сформулирован целый ряд макроскопических условий, конкретизирующих рассматриваемую проблему (течение газа через трубу или сопло, обтекание крыла самолета или носовой части космического корабля при его входе в атмосферу и т. д.) и исходное начальное состояние системы. Теперь уже граничные условия существенно влияют на ход релаксационного процесса, и если неравновесное состояние специально извне не поддерживается, то с течением времени в полном соответствии с 0-м началом термодинамики система достигает своего равновесного термодинамического состояния. Этот интервал времени  $\tau$  является временем полной релаксации системы: температура  $\theta$  всюду становится одина-

ковой, плотность  $n$  (если нет внешних силовых полей) — тоже (а значит, и все удельные термодинамические величины, однозначно определяемые как функции  $\theta$  и  $v = 1/n$ ). Если есть внешнее статистическое поле, то равновесные значения плотности и других характеристик системы определяются в соответствии с распределением Больцмана.

4. Пусть, наконец, фиксируемые интервалы времени  $\Delta t > \tau$ . Состояния системы изменяются так медленно, что каждое из них (начальное, конечное и любое промежуточное) является равновесным термодинамическим состоянием. Такой процесс в § 6 мы назвали квазистатическим. Напомним некоторые характерные особенности таких процессов. Во-первых, в этой последней шкале время  $t$  уже перестает быть динамической переменной, а выступает как параметр, условно фиксирующий начальное, конечное и все промежуточные состояния. Во-вторых, в этой шкале рассматриваемый тип процесса обратим во времени, так как каждое промежуточное состояние, будучи равновесным, нечувствительно к тому, в какую сторону идет процесс, т. е. он как бы безынерционен. В-третьих, квазистатический процесс является предельным случаем для происходящих в термодинамических системах «медленных» процессов, который, конечно, в полной мере никогда не реализуется. Наконец, в-четвертых, для квазистатических процессов, как и для равновесных состояний, выбор тех или иных граничных условий, в которые помещена система, диктуется соображениями удобства рассмотрения: форма сосуда, в который помещен газ, а также природа его стенок никак не влияют на термодинамические состояния равновесной системы. То, что было так существенно на гидродинамическом этапе эволюции, что определяло характер движения системы и что существенно влияло на величину времени полной релаксации  $\tau$  (эта величина при разных обстоятельствах может иметь значения от долей секунды до многих часов), при приближении системы к равновесному



состоянию отодвигается в негарантированную статистическим предельным переходом асимптотику (см. § 4, п. 3) и в квазистатическом случае исчезает из рассмотрения. Характерно, что при переходе к описанию системы на квазистатическом уровне опять происходит сокращение числа переменных, характеризующих ее состояние: вместо бесконечного набора значений  $n(t, \mathbf{r})$  и  $\theta(t, \mathbf{r})$ , заданных в каждой точке системы — одно общее значение  $\theta$  и одно общее значение  $n = 1/v = N/V$  (в пространственно однородном случае).

Общая схема последовательности релаксационных процессов приведена выше.

Мы рассмотрели выше характер эволюционного процесса в системе типа газа из нейтральных частиц. Как нетрудно заметить, деление на определенные этапы эволюции в известной мере условно, а их границы достаточно расплывчаты. Кроме того, приведенная схема не универсальна: другие физические системы с другим характером взаимодействия частиц имеют и другие масштабные интервалы времени  $\tau$ , преодолевая которые система вступает каждый раз в новый этап эволюции в направлении достижения состояния полного термодинамического равновесия.

Отметим еще раз, что при переходе к более грубым шкалам времени (этапы 2–4) механическое движение частиц (их столкновения и т.д.) ни на миг не прекращается. Теряется лишь информация о заданном в момент  $t = 0$  точном механическом состоянии системы  $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N)$ , и в этом смысле можно говорить, что система многих частиц достаточно быстро забывает о своих предыдущих состояниях. С этим обстоятельством связаны трудности обратного перехода к прошлому системы. Действи-

тельно, по квазистатическому состоянию невозможно восстановить состояние гидродинамического этапа эволюции, так как квазистатическое состояние просто не помнит, из какого именно неравновесного состояния оно образовалось. Если мы имеем гидродинамическое состояние системы, характеризуемое функциями  $n(t, \mathbf{r})$ ,  $\theta(t, \mathbf{r})$ ,  $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$ , то не сможем восстановить кинетическую фазу, так как локальное распределение Максвелла не помнит, из какой именно неравновесной по скоростям функции распределения  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  оно образовалось, приобретая форму гауссова распределения. Точно так же, располагая функцией  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ , невозможно восстановить, какие именно частицы (из общего их числа  $N \sim 10^{23}$ ) имели в момент  $t$  скорости  $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N$  и координаты  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ , т.е. невозможно перейти к механическому описанию состояний системы.

Обсудим теперь тоже на доступном нам качественном уровне проблему обратимости во времени поведения теоретических моделей физических процессов и тех реально происходящих в природе явлений, которым сопоставляются эти теоретические модели. Мы уже отмечали ранее, что уравнения классической механики при обращении времени  $t \rightarrow -t$  (при этом все скорости тоже меняют знак,  $\mathbf{v}_i \rightarrow -\mathbf{v}_i$ ) сохраняют свой вид, что соответствует обратимости механического движения системы (в электродинамике — аналогичная ситуация, только помимо обращения скоростей необходимо поменять на обратные также токи и соответственно магнитные поля). И если мы, желая создать парадоксальную ситуацию, в качестве начального условия при  $t = 0$  выберем совершенно искусственную



позицию, когда все  $N$  частиц системы находятся в одном углу сосуда, и по прошествии любого интервала времени  $t_0$ , даже такого, когда частицы давно разлетелись по всему сосуду и многократно сталкивались друг с другом, обратим скорости всех частиц на обратные, то все процессы в системе пойдут в обратном направлении (как в кино, если пленку крутить в обратную сторону), так что к моменту времени  $t = 2t_0$  все частицы опять соберутся в том же углу, а вся оставшаяся часть сосуда окажется снова пустой. Хотя описанная последовательность событий и не бессмысленна, но в таком виде подобный эффект никто никогда в природе или на реальном эксперименте не наблюдал. Таким образом, складывается как бы противоречивая ситуация: молекулярное движение, подчиненное законам механики, обратимо во времени, а поведение всей системы в целом — нет. Интересно поэтому проследить, в каком месте (уже после 1-го этапа) и как теряется эта идущая от механики обратимость. Прежде всего, переход к более грубым шкалам времени и указанная нами ранее «забывчивость» системы многих тел о своих предшествующих состояниях уже делает невозможными прямые аналогии между механическим движением системы и ее статистическим описанием. Но это еще не означает потерю обратимости (вернее, восстановления реально существующей необратимости). Более того, среди кинетических уравнений известны такие, которые обратимы во времени, тем же свойством обладает и система уравнений движения для сплошной среды, в которой нет внутреннего трения, теплопроводности и других явлений переноса (их называют уравнениями идеальной жидкости или уравнениями Эйлера).

Характерно, что в упомянутых приближенных уравнениях для функции  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  не учтены индивидуальные взаимодействия и корреляция частиц друг с другом. Их учет (даже приближенный) сразу существенно меняет характер получаемых решений: они начинают релаксировать в сторону гидродинамического

этапа. Сами уравнения гидродинамики оставались обратимыми, пока в них не учли (первоначально на феноменологическом уровне) явлений диффузии, теплопроводности и т. д. (на уровне эмпирических законов Фика, Фурье и др.), и только получившиеся таким образом уравнения «неидеальной жидкости» стали уже описывать релаксацию системы к квазистатическому состоянию. Так как мы уже отмечали ранее, что кинетическая фаза эволюции автоматически при  $t \geq \tau_{пр}$  переходит в гидродинамическую (со всеми характерными для данной системы явлениями переноса), то не остается ничего другого, как искать причину возникновения необратимости во времени в теории эволюции систем многих частиц исключительно на кинетическом ее этапе.

Вспомним теперь, как рассматриваются процессы столкновений частиц в механике. Две частицы со скоростями  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$ , налетая друг на друга (прицельное расстояние меньше радиуса взаимодействия частиц), взаимодействуют («сталкиваются») и затем разлетаются со скоростями  $\mathbf{v}'_1$  и  $\mathbf{v}'_2$ . Это стандартная задача механики — задача рассеяния частиц друг на друге. Задачу можно обратить, положив в качестве начальных значений скоростей  $\mathbf{v}'_1$  и  $\mathbf{v}'_2$ , тогда при прежних параметрах системы после рассеяния частицы будут иметь скорости  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$ .

На кинетическом этапе эволюции состояние системы описывается функцией распределения  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ , в которой информации об индивидуальных характеристиках отдельных частиц уже нет, и поэтому учет столкновений их друг с другом должен производиться уже по-другому. У нас уже есть опыт простейшего варианта такого учета: мы использовали его в § 12, п. 3 при подсчете числа парных соударений частиц, происходящих за секунду в системе. Такой же по идее способ учета столкновений частиц был принят Людвигом Больцманом в 1872 году, только с использованием не равновесного, как у нас, распределения Максвелла, а неравновесной функции  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$ , что позволило ему написать замкнутое кинетическое

уравнение для этой неравновесной функции и показать, что это уравнение не только необратимо во времени, но и описывает релаксацию неравновесной функции  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  к максвелловскому распределению.

Это было первое в истории физики кинетическое уравнение, и то, что его появление на несколько десятилетий опередило уровень научного понимания проблем молекулярной физики, проявилось в острой и сопровождавшейся драматическими событиями дискуссии вокруг него (в основном в связи с его необратимым во времени характером), в которой достаточно активно участвовали крупнейшие научные авторитеты конца прошлого века, не принявшие кинетической концепции Больцмана, фактически оказавшегося, таким образом, в научной изоляции. На признание этой концепции ушло более сорока лет. Полное же понимание принципов построения кинетических уравнений на основе динамической теории утвердилось лишь после фундаментальных работ Н. Н. Боголюбова 1946 года.

Вернемся от истории к вопросу об обратимости. Как мы уже ранее отмечали, фигурирующее в механике время  $t$  изначально лишено своего важного свойства — независимо от нас меняться в одну сторону. Аксиомы механики этого свойства  $t$  не отражают, поэтому понятия «до» и «после» при решении какой-либо задачи механики вводятся по существу дополнительно уже после того, как задача решена, причем вполне допустима замена этой последовательности на обратную (как это мы проиллюстрировали только что на примере рассеяния двух частиц друг на друге).

Кинетическое уравнение Больцмана написано для изменения функции распределения  $F$  за время  $dt$ ,  $F(t + dt) - F(t) = \frac{\partial F}{\partial t} dt$ , которое происходит в частности и за счет столкновения частиц системы друг с другом. Направление времени в сторону будущего ( $t + dt > t$ ) здесь точно определено. С другой стороны, при учете столкновений с помощью функции распределения, как это мы уже замети-

ли в § 12, п. 3, указания на направление изменение аргумента  $t$  нет. Больцман интуитивно выбрал последовательность «до» и «после» соударения, соответствующую физике рассматриваемого явления, именно  $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ , т. е. сознательно сохранил в члене, учитывающем столкновения, согласованную с условием  $dt > 0$  последовательность событий в задаче рассеяния, хотя, как мы отмечали выше, в механике столкновений такого указания изначально нет, и мы могли бы взять вариант  $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$  (т. е. поменять местами «до» и «после» столкновений). Именно этот момент в построении кинетического уравнения и определил физически оправданную структуру кинетического уравнения Больцмана.

Мы рассмотрели проблему обратимости во времени на примере системы типа газа. В более сложных случаях рассмотрение по своей идее аналогично. Интересно другое: формально механика допускает и несогласованное в указанном выше смысле введение понятий «до» и «после» соударения. В связи с этим имеет смысл упомянуть о результатах исследования движения системы многих частиц, выполненных с помощью мощных вычислительных машин. Например, берется упрощенная модель — сто упругих дисков в плоском ящике (модель двумерного газа) — и на машине решается задача об их механическом движении. Выясняются действительно интересные вещи. Именно, по прошествии среднего времени свободного движения дисков (т. е. за время порядка 100 соударений частиц во всей системе) при любом начальном значении скоростей частиц их распределение по скоростям практически не отличается от гауссовского (т. е. от максвелловского) распределения. Далее, в отличие от реальной системы в машинном эксперименте движение частиц можно в любой момент остановить и зафиксировать точное механическое состояние системы. Если же в момент «остановки»  $t_0$  не только зафиксировать состояние, но и с помощью оператора ЭВМ заменить скорости всех частиц на обратные,  $\mathbf{v}_i \rightarrow -\mathbf{v}_i$ ,

то дальнейшее движение системы приведет ее к моменту  $2t_0$  к состоянию, в котором она находилась в момент  $t = 0$  (на приведенном нами ранее примере это означало бы, что частицы вновь соберутся в одном углу сосуда). Так что «антикинетические» состояния в принципе возможны. Интересно отметить при этом, что этот возврат к начальному состоянию — это лишь вынужденный эпизод в движении системы, так как начиная с момента  $2t_0$  эволюция системы будет вновь развиваться по нормальному ее сценарию (т. е. частицы вновь разбредутся по всему сосуду).

Эти искусственно создаваемые антикинетические состояния обладают своеобразной «неустойчивостью», связанной с их особой чувствительностью к точности их воспроизведения. Действительно, если при нормальном «расползающемся» по объему движению частиц (мы для наглядности вновь используем пример газа в сосуде) в скорость даже одной частицы искусственно внести небольшую ошибку, то это возмущение будет тоже расползаться по системе, становясь все более несущественным в общем состоянии системы. Если же при формировании «сходящегося» антикинетического состояния при отражении скоростей сделать небольшую ошибку или в величине этой скорости, или в ее направлении, или в моменте ее отражения, или в длительности самого процесса переключения (по идее все скорости частиц должны поменять направления в один и тот же момент времени и мгновенно), то эта ошибка по мере сближения частиц к углу сосуда будет в относительном своем значении все время нарастать, причем чем больше было время  $t_0$  (чем позже было произведено «переключение» скоростей), тем больше будет относительная ошибка в воспроизведении обратного хода эволюции и тем меньше шансов на какое-либо подобие воспроизведения начального состояния.

Машинный эксперимент подтвердил эти качественные соображения и выявил достаточно жесткие условия для воспроизведения начального состояния системы

в момент  $2t_0$ : интервал  $t_0$  не должен заметно превосходить среднее время свободного пробега, а ошибки в отражении скоростей, как и время их переключения по отношению к  $t_0$ , не должны превышать сотых долей процента. Если эти условия не соблюдены, то не возникает даже намек на ожидаемый «обратный» ход эволюции системы. Понятно теперь, что для реального газа, когда  $\tau_{пр} \sim 10^{-10}$  с и нет механизма для обращения скоростей за еще более короткое время, подобные эффекты могут быть отнесены лишь к теоретическим парадоксам.

Не исключено, однако, что эти жесткие условия могут быть реализованы в других системах, как это случилось с системой магнитных моментов, где такой возврат к начальному упорядоченному состоянию спинов системы действительно наблюдался (так называемое *спиновое эхо*), но обсуждение деталей этого явления выходит далеко за рамки наших скромных возможностей.

В природе, естественно, никто скорости сразу всех частиц на обратные не переключает. Проблема согласования течения времени — это вопрос, возникающий при теоретическом описании целого ряда происходящих на практике явлений, и то, что микроскопическую теорию надо дополнять понятием направления времени, понятием последовательности событий, чтобы получать физически реализуемые решения, свойственно не только механике и классической электродинамике. В 60-е годы Н. Н. Боголюбов на математическом уровне сформулировал микроскопический принцип причинности как один из основополагающих элементов теории (Боголюбов сформулировал его применительно к квантовой теории), с самого начала исключая нефизические решения, и если в классической механике этот принцип был бы заложен в математический аппарат теории с самого начала, то нам не пришлось бы следить за согласованием направления времени, фигурирующего в качестве аргумента функции распределения  $F(t, \mathbf{r}, \mathbf{v})$  и в задаче рассеяния частиц друг на друге.

Чтобы у читателя не создавалось впечатления, что механика имеет исключительное право «управлять» молекулярной физикой, напомним, как мы уже отмечали в п. 3 настоящего обсуждения, что молекулярное движение делает невозможным постановку задачи механики в чистом ее виде для макроскопических объектов: их собственный тепловой шум, тепловые флуктуации стенок и границ, внешних полей и т. д. — все это заставляет нас относиться к механике макроскопических объектов как к достаточно идеализированной схеме, для которой выводы и теоремы механики приобретают характер утверждений, справедливых лишь в предельных случаях (когда влиянием теплового движения можно пренебречь).

Наконец, в заключение раздела, посвященного эволюционным проблемам молекулярной физики, остановимся кратко на проблеме общего направления эволюции термодинамической системы, которая полагалась актуальной и широко обсуждалась еще в прошлом веке. Речь идет о следствии из 2-й части II начала (см. § 11), согласно которому стремление неравновесной изолированной ( $\delta Q = 0$ ) не совершающей работы ( $\delta W = 0$ ) термодинамической системы к состоянию своего термодинамического равновесия (0-е начало, см. § 4) должно сопровождаться монотонным возрастанием ее энтропии (равновесное состояние соответствует ее максимальному значению при данных фиксированных внешних условиях)  $S \rightarrow S_{\max}$ . Это утверждение, вытекающее из законов, сформулированных для термодинамических систем (см. § 4), для них только и справедливо. Однако практически сразу после установления законов термодинамики их попытались применить к системам, не являющимся термодинамическими, более конкретно — к Вселенной в целом, посчитав ее изолированной системой. Тогда, во-первых, рост общей энтропии всего мира мог бы служить мерой некоего вселенского времени и, во-вторых, история Вселенной имела бы естественный конец: при достижении эн-

тропией своего максимального значения все температуры бы выровнялись, потоки прекратились и т. д., т. е. наступило бы состояние однородного по всем параметрам вселенского «киселя», которое соответствовало бы тому, что называют тепловой смертью Вселенной. Некоторые даже пытались прикинуть, сколько ей осталось жить, в своем увлечении совершенно игнорируя тот факт, что законы, установленные в системах лабораторных размеров и опробованные в земных условиях, нельзя механически распространять на иные объекты, как космологические (Вселенная и ее части и т. п.), так и микроскопические (внутричастичные полевые структуры и т. п.). Вселенная не имеет состояния термодинамического равновесия (это заметил еще английский астрофизик Джеймс Джинс в начале XX века), она не укладывается в рамки общих требований § 4, а ее эволюция определяется совсем иными (по сравнению с привычными для земных условий) законами, в которых существенную роль играют гравитационные дальнедействующие и ничем не экранируемые силы взаимодействия (для систем лабораторных размеров учет гравитационного взаимодействия частиц абсолютно несуществен). И хотя Вселенная в целом термодинамической системой не является и тепловая смерть нам не грозит, это, однако, не исключает наличия некоторых термодинамических эффектов вселенского значения. Например, согласно модели так называемой *горячей Вселенной* в первые моменты после ее возникновения, когда «радиус» Вселенной был еще невелик, а плотность энергии огромна, ее состояния можно с известными оговорками считать термодинамическими, но это — отдельный и единственный термодинамический эпизод ее эволюции, который оставил нам на память об этом этапе излученное миллиарды лет назад и существующее во Вселенной поныне равновесное электромагнитное излучение (так называемое *реликтовое* излучение, экспериментально обнаруженное в 1965 году).

Успокоившись в отношении тепловой смерти Вселенной (если она и «умрет», то



по прогнозам теоретиков-гравитационистов совсем не по термодинамическим причинам), обратимся к планете, на которой мы живем. И тут сразу бросается в глаза, что ее эволюция в целом и во всех сферах вовсе не направлена в сторону выравнивания параметров, упрощения структур и образования равновесного однородного «киселя». Совсем наоборот: из мертвой органики образуется некая первичная слизь, потом из нее — подобие амебы, а уже возникновением конструкции клетки как универсального биологического кирпичика началось все более и более разветвляющееся образование растительного и животного мира с определенно выраженной тенденцией к постоянному усложнению его внутренней (как молекулярной, так и функциональной) организации. Таким образом, стрела времени направлена не в сторону упрощения существующих кем-то созданных структур, а совсем наоборот, в сторону все возрастающего их усложнения. Противоречия со 2-й частью II начала здесь нет, так как весь земной шар — это не изолированная система, он живет за счет потребления энергии Солнца и все еще имеющихся энергетических запасов самой Земли. Движущие моменты этого процесса самоорганизации и постоянного совершенствования несложно усмотреть в стремлении полнее использовать эту энергию, побыстрее употребить эти запасы, побольше «съесть» своих жертв (животных и растительных), побыстрее размножиться, поэффективнее защититься от внешних невзгод и от врагов и т. д. Это развитие достигло таких высот, что живые организмы стали не просто есть и размножаться, а научились планировать свою деятельность, вырабатывать стратегию поведения (в конечном счете — все с теми же целями). Нет спора, нам бесконечно повезло, что именно на нашей планете сложилось благоприятное для подобного развития сочетание энергетических, тепловых, химико-ресурсных и др. условий.

На этом фоне простые модельные термодинамические и молекулярные про-

цессы выглядят далеко не лучшим образом (не надо только забывать, что именно они со всей своей многочисленностью и в сложной совокупности составляют основу биологических процессов). Приведем для пояснения простой пример: для получения теплового эффекта  $\Delta Q$  (это количество тепла может потом пойти на подогрев воды, получение пара или еще на что-нибудь) мы замыкаем источник тока и расходует тем самым запасенную в нем химическую энергию. Точно то же самое происходит и тогда, когда мы бросаем в печь деревянную палку. Но энергию батареи можно было бы использовать и более эффективно, чем просто разрядить ее с целью получения  $\Delta Q$ . Точно так же с точки зрения Природы сжигание палки — это крайне расточительный (как в энергетическом, так и в информационном отношении) способ ее использования. Ту же палку, даже просто выброшенную на помойку, Природа употребила бы с большей эффективностью: на ней расплодились бы микроорганизмы, ее съели бы муравьи, жучки с их личинками, а тех бы поели птицы и т. д. Палка бы пропала, но не исчезла бесследно, превратившись в кучку золы, ее высокая органическая структура, преобразовалась бы в другую, в известном смысле более высокоорганизованную биологическую форму. Понятно, что исследование динамики процессов подобного типа во всех подробностях очень сложно и вряд ли под силу даже мощным ЭВМ, но уже анализ простейших схем, включающих лишь небольшое число «участников» и учитывающих даже в условном выражении допустимые между ними типы биофизических процессов, дает много в понимании жизни биосферы Земли. Эти исследования, естественно, уже выходят за рамки элементарной молекулярной физики, их объем сравним разве что с расчетами экономики целого государства. Мы упомянули об этих проблемах лишь в связи с общей проблемой времени и сопоставления направления его изменения с явлениями, происходящими в окружающем нас мире.



И.А. Квасниченко

МОЛЕКУЛЯРНАЯ

ФИЗИКА



Земляна УРСР

